

(19)日本特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-206460

(43)公開日 平成8年(1996)8月13日

(51)Int.Cl.

B 01 D 61/08
61/02 510
61/18
61/58
69/02

識別記号

庁内整理番号

F 1

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数24 OL (全14頁)

(21)出願番号 特願平7-314245

(22)出願日 平成7年(1995)12月1日

(31)優先権主張番号 特願平6-299856

(32)優先日 平6(1994)12月2日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 南口 尚士

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 竹内 弘

千葉県浦安市美浜1丁目8番1号 東レ株式会社東京事業場内

(72)発明者 房岡 良成

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

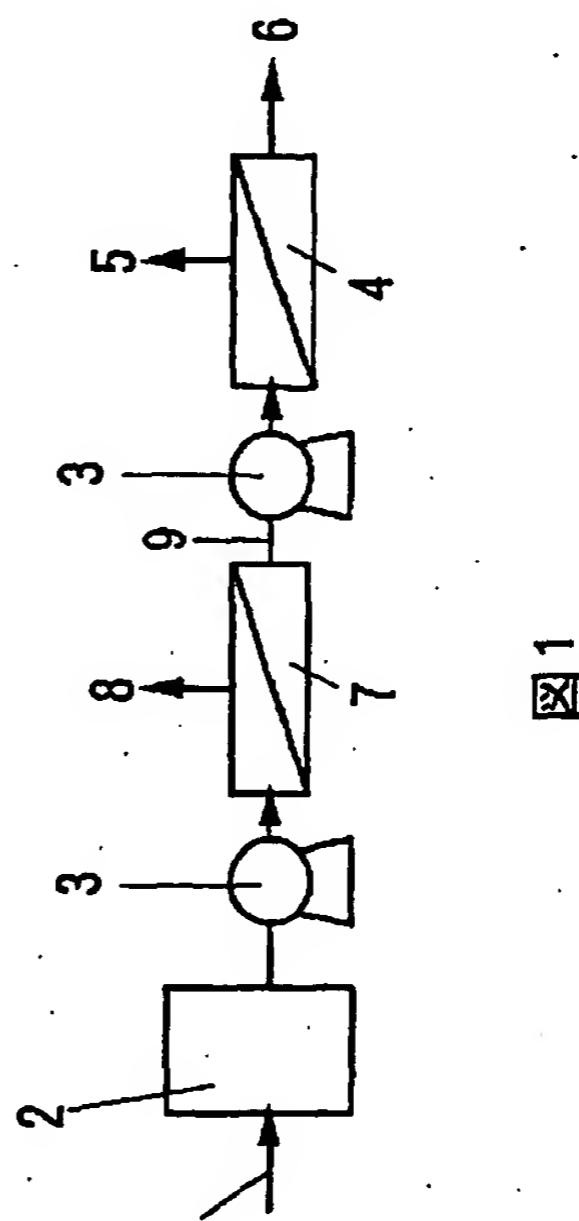
最終頁に続く

(54)【発明の名称】逆浸透膜分離装置および高濃度溶液の分離方法

(57)【要約】

【目的】高濃度溶液、特に海水から高い収率、少ないエネルギーで、より安価に、かつホウ素濃度を十分除去した低濃度溶液を安定に得ること。

【構成】3.5%の食塩水、5.6 kgf/cm²、25℃、pH 6.5で測定した時の塩排除率が90%以上の性能を有する膜aを用いた逆浸透膜モジュールユニットAと、1500 ppmの食塩水、15 kgf/cm²、25℃、pH 6.5で測定した時の透過流束が0.8 m³/m²・日以上の性能を有する膜bを用いた逆浸透膜モジュールユニットBを多段に配置することを特徴とする逆浸透膜分離装置。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 3.5%の食塩水、56kgf/cm²、25℃、pH 6.5で測定した時の塩排除率が90%以上の性能を有する膜aを用いた逆浸透膜モジュールユニットAと、1500ppmの食塩水、15kgf/cm²、25℃、pH 6.5で測定した時の透過流束が0.8m³/m²・日以上の性能を有する膜bを用いた逆浸透膜モジュールユニットBを多段に配置することを特徴とする逆浸透膜分離装置。

【請求項2】 膜aの操作圧力が50atm以上であることを特徴とする請求項1記載の逆浸透膜分離装置。

【請求項3】 膜aの操作圧力が80atm以上であることを特徴とする請求項1記載の逆浸透膜分離装置。

【請求項4】 膜aが、3.5%の食塩水、56kgf/cm²、25℃、pH 6.5で測定した時の塩排除率が90%以上の分離性能を有する膜であることを特徴とする請求項1記載の逆浸透膜分離装置。

【請求項5】 膜aが、3.5%の食塩水、56kgf/cm²、25℃、pH 6.5で測定した時の排除率が95%以上の分離性能を有する膜であることを特徴とする請求項1記載の逆浸透膜分離装置。

【請求項6】 膜bが、1500ppmの食塩水、15kgf/cm²、25℃、pH 6.5で測定した時の塩排除率が90%以上で、かつ1000ppmの硫酸マグネシウム水溶液、15kgf/cm²、25℃、pH 6.5で測定した時の塩排除率が90%以上の分離性能を有する膜であることを特徴とする請求項1記載の逆浸透膜分離装置。

【請求項7】 膜bが、500ppmの食塩水、5kgf/cm²、25℃、pH 6.5で測定した時の透過流束が0.5m³/m²・日以上を有する膜であることを特徴とする請求項1記載の逆浸透膜分離装置。

【請求項8】 膜bが、500ppmの食塩水、5kgf/cm²、25℃、pH 6.5で測定した時の排除率が80%以下で、かつ1000ppmの硫酸マグネシウム水溶液、5kgf/cm²、25℃、pH 6.5で測定した時の塩排除率が90%以上の分離性能を有する膜であることを特徴とする請求項7記載の逆浸透膜分離装置。

【請求項9】 逆浸透膜モジュールユニットAの透過水を逆浸透膜モジュールユニットBに供給することを特徴とする請求項1記載の逆浸透膜分離装置。

【請求項10】 逆浸透膜モジュールユニットBの透過水を逆浸透膜モジュールユニットAに供給することを特徴とする請求項1記載の逆浸透膜分離装置。

【請求項11】 逆浸透膜モジュールユニットAの濃縮水を逆浸透膜モジュールユニットBに供給することを特徴とする請求項1記載の逆浸透膜分離装置。

【請求項12】 逆浸透膜モジュールユニットAの濃縮水を逆浸透膜モジュールユニットBに供給し、逆浸透膜

モジュールユニットBの透過水を逆浸透膜モジュールユニットAの供給水に混合することを特徴とする請求項1記載の逆浸透膜分離装置。

【請求項13】 逆浸透膜モジュールユニットAを多段に配置し、かつ前段の逆浸透膜モジュールユニットAの濃縮水を次段の逆浸透膜モジュールユニットAに供給することを特徴とする請求項9から12に記載の逆浸透膜分離装置。

【請求項14】 請求項13において、逆浸透膜モジュールユニットAの1段目の操作圧力が50atm以上、2段目の操作圧力が80atm以上であることを特徴とする逆浸透膜分離装置。

【請求項15】 逆浸透膜モジュールユニットBを多段に配置し、かつ前段の逆浸透膜モジュールユニットBの透過水を次段の逆浸透膜モジュールユニットBに供給することを特徴とする請求項9および10に記載の逆浸透膜分離装置。

【請求項16】 逆浸透膜モジュールユニットBの供給水のpHを9以上に調整するための装置を設けたことを特徴とする請求項9に記載の逆浸透膜分離装置。

【請求項17】 逆浸透膜モジュールユニットBの透過水のpHを9以上に調整するための装置を設けたことを特徴とする請求項10および15に記載の逆浸透膜分離装置。

【請求項18】 スケール防止剤を添加する装置を設けたことを特徴とする請求項1記載の逆浸透膜分離装置。

【請求項19】 1段目の供給水を逆洗可能な限外濾過膜で処理する装置を設けたことを特徴とする請求項1記載の逆浸透膜分離装置。

【請求項20】 請求項1記載の装置を用いることを特徴とする高濃度溶液の分離方法。

【請求項21】 逆浸透膜モジュールユニットAの供給水量に対する透過水量の割合が40%を越える値であることを特徴とする請求項20記載の高濃度溶液の分離方法。

【請求項22】 逆浸透膜モジュールユニットAの供給水量に対する透過水量の割合が50%を越える値であることを特徴とする請求項20記載の高濃度溶液の分離方法。

【請求項23】 高濃度溶液が溶質濃度0.5%以上の溶液であることを特徴とする請求項20記載の高濃度溶液の分離方法。

【請求項24】 高濃度溶液が海水であることを特徴とする請求項20記載の高濃度溶液の分離方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高濃度溶液を逆浸透分離するための新規な逆浸透膜分離装置及び高濃度溶液の逆浸透分離方法に関するものである。本発明の装置および方法は、かん水の脱塩、海水の淡水化、また排水の処

理、有用物の回収などに用いることができる。特に本発明は、炭酸カルシウムや硫酸カルシウム、シリカなどのスケール成分を多く含有する高濃度溶液、さらにはオウ素を多く含有する高濃度溶液から低濃度溶液を得る場合や高濃度溶液をさらに高い濃度に濃縮する場合に有効である。

【0002】

【従来の技術】混合物の分離に関して、溶媒（例えば水）に溶解した物質（例えば塩類）を除くための技術には様々なものがあるが、近年、省エネルギーおよび省資源のためのプロセスとして膜分離法が利用されてきている。膜分離法のなかには、精密濾過（MF；Microfiltration）法、限外濾過（UF；Ultrafiltration）法、逆浸透（RO；Reverse Osmosis）法がある。さらに近年になって逆浸透と限外濾過の中間に位置する膜分離（ルースROあるいはNF；Nanofiltration）という概念の膜分離法も現われ使用されるようになってきた。例えば逆浸透法は海水または低濃度の塩水（カン水）を脱塩して工業用、農業用または家庭用の水を提供することに利用されている。逆浸透法によれば、塩分を含んだ水を浸透圧以上の圧力をもって逆浸透膜を透過させることで、脱塩された水を製造することができる。この技術は例えば海水、カン水、有害物を含んだ水から飲料水を得ることも可能であるし、また、工業用超純水の製造、排水処理、有価物の回収などにも用いられてきた。特に逆浸透膜による海水淡水化は、蒸発のような相変化がないという特徴を有しており、エネルギー的に有利である上に運転管理が容易であり、広く普及を始めている。

【0003】逆浸透膜で溶液を分離する場合は、膜の両面に接する各溶液の溶質濃度によって定まる溶液自身の持つ化学ポテンシャル（これを浸透圧で表わすことができる）の差以上の圧力で溶液を逆浸透膜面に供給する必要があり、たとえば海水を逆浸透膜モジュールで分離して真水を得る場合は、最低30 atm程度以上、実用性を考慮すると少なくとも50から60 atm程度以上の圧力が必要となり、供給液は加圧ポンプでこれ以上の圧力に加圧されないと充分な逆浸透分離性能は発現されない。

【0004】逆浸透膜による海水淡水化の場合を例にとると、通常の海水淡水化技術では海水から真水を回収する割合（収率）は高々40%であり、海水供給量に対して40%相当量の真水が膜を透過して得られる結果、逆浸透膜モジュールの中で海水濃度が3.5%から6%程度にまで濃縮されることになる。このように海水から収率40%の真水を得るという逆浸透分離操作を行うためには、濃縮水の濃度に対応する浸透圧（海水濃縮水濃度6%に対しては約45 atm）以上の圧力が必要である。真水の水質がいわゆる飲料水レベルに対応でき、か

つ充分な水量を得るためにには、実際には、濃縮水濃度に対応する浸透圧よりも約20 atm（この圧力を有効圧力と呼ぶ）程度高めの圧力を逆浸透膜に加えることが必要であり、海水淡水化用逆浸透膜モジュールは60から65 atm程度の圧力をかけて収率40%という条件で運転されるのがふつうであった。

【0005】海水供給量に対する真水の収率は、直接コストに寄与するものであり、収率は高いほど好ましいが、実際に収率を上げることについては運転操作面で限度があった。すなわち、収率を上げると濃縮水中の海水成分の濃度が高くなり、ある収率以上では炭酸カルシウムや硫酸カルシウムなどの塩、いわゆるスケール成分の濃度が溶解度以上になって逆浸透膜の膜面に析出して膜の目詰りを生じさせる問題があるからである。

【0006】現在の（最高収率として広く認識されている）収率40%程度においては、供給水のpHを7以下に保つならば、これらのスケール成分の析出の心配は小さく特に対応は不要であるが、それ以上の収率、あるいはpHがアルカリ側で逆浸透膜の運転操作を行おうすると、これらのスケール成分の析出防止のために、塩の溶解性を高めるスケール防止剤を添加することが必要となる。代表的なスケール防止剤としては、エチレンジアミン四酢酸やヘキサメタリン酸ナトリウムなどが挙げられる。エチレンジアミン四酢酸は2個の窒素原子と4個の酸素原子が二価の陽イオンと安定なキレート錯体を形成してスケールの発生を防ぐものである。一方、ヘキサメタリン酸ナトリウムの効果は限界処理効果と呼ばれ、これはヘキサメタリン酸ナトリウム中の酸素-磷-酸素結合がスケール結晶格子と幾何学的に一致するため、スケール表面に吸着して核発生面を不活性化させることで、スケールの成長を抑制するとされている。

【0007】しかしながら、スケール防止剤を添加したとしても上記のスケール成分の析出を抑制できるのはpH7以下の場合、濃縮水濃度で10から11%程度であり、またこれは供給水のpHが7より大きくなるにつれ低下していく。このため、海水濃度3.5%、pH7以下の海水を海水淡水化する場合では、物質収支的に収率は65から68%程度が限度であり、また原海水の変動異種成分の影響などを考慮すると、逆浸透膜海水淡水化プラントを安定に運転できる可能性のある実際の収率限度は60%程度であると認識される。通常の逆浸透膜を用いて実用的に海水淡水化を行う場合は、前述のように、濃縮水濃度によって決まる濃縮水浸透圧よりも20 atm程度高い圧力を逆浸透膜モジュールに付与する必要がある。海水濃度3.5%の場合の、収率60%に相当する濃縮水濃度は8.8%であり、この浸透圧は約70 atmとなる。その結果、逆浸透膜には90 atm程度の圧力を付与する必要がある。

【0008】一方、逆浸透法の中でもカン水淡水化や超純水製造の分野では、近年低圧化が進み、20 atm以

下の圧力で運転される低圧逆浸透膜が上市され、使用されている。これら低圧逆浸透膜としては架橋全芳香族ポリアミドを分離機能層とする複合逆浸透膜が主流であり、有効圧力が数 atm～10数 atmで高造水量、高塩排除率を実現している。さらに最近では、逆浸透膜と限外濾過膜の中間に位置するルースRO膜が現われ、使用されるようになってきた。ルースRO膜は分子量数百～数千程度以上の中～高分子量の分子や、カルシウム、マグネシウムなどの二価イオン、重金属イオンなどの多価イオンの排除率は高いが、一価のイオンや低分子量物質は透過する性質をもった膜であり、二価イオンを多く含む硬水の軟水化などに使用されている。また、このルースRO膜は膜の透過速度が大きく、0.1%程度の低濃度の水溶液では10 atm以下の超低圧で分離を行うことができるのも特徴であり、軟水化以外にも応用展開が考案されてきている。特開平4-150923号公報にはルースRO膜を用いて高濃度原液をさらに濃度の高い溶液と中濃度の溶液に分離する方法が示されている。しかしながら、ルースRO膜はその分離特性のゆえに高濃度溶液から1段で真水を得ることは困難である。そのためルースRO膜の使用方法として、他の分離方法と組合せたり、多段で膜分離を行なう方法が提案されている。例えば、特開昭61-200810号公報、同61-200813号公報にはルースRO膜を2段にした分離装置が開示されている。特開平3-278818号公報には1%以下の希薄有機物水溶液を濃縮するために、有機物の排除率が20～70%である低排除率膜を多段にして用いる方法が開示されている。また、特開昭53-58974号公報には後段に前段よりも排除性能の低い逆浸透膜モジュールを多段に配置した濃縮方法が開示されている。特開昭54-124875号公報にも1段目に高排除率の逆浸透膜を用いて濃縮を行ない、2段目にルースRO膜を用いて更に濃縮液を濃縮する方法、特開平3-21326号公報にも逆浸透膜モジュールユニットを直列に配置し、上流側に排除性能の高い逆浸透膜を、下流側にルースRO膜を配置する装置が開示されている。これらルースRO膜モジュールを多段にする分離方法は、低い圧力での運転が可能であり比較的低圧で高濃度濃縮液が得られるという利点があるが、透過液として真水を得るような使用方法で、透過水の水質を向上するためには非常にたくさんの段数が必要となって効率が上がりにくいなどの問題がある。

【0009】ルースRO膜を組合せて真水を得る方法としては、特開昭62-91287号公報に供給液をまず1価イオンよりも2価イオンの排除率の高い膜で処理し、得られた透過液のpHを調整した後さらに通常の逆浸透膜で処理する純水の製造装置が開示されている。

【0010】また、特開昭62-102887号公報にはルースRO膜を用いて海水を分離すると透過水側にスケール成分の濃度の低い溶液が得られることが開示され

ている。

【0011】一方、最近の逆浸透膜海水淡化化プラントにおいては、高回収率運転を指向する以外にも技術的課題としてホウ素の除去が注目されるようになってきている。ホウ素は海水中ではホウ酸として存在し、およそ4～5 ppm含まれている。ホウ酸は解離定数がpKaで9であり、海水中ではほとんど非解離状態である。現在上市されている海水淡化用逆浸透膜は従来の海水淡化化条件ではいずれもホウ酸の排除率を十分満足するものがなく、そのため水道水質監視項目で定められているホウ素濃度の指針値(0.2 mg/L)以下にすることが困難であった。

【0012】ホウ素の除去方法としては、逆浸透法以外にも強塩基性陰イオン交換樹脂による吸着除去やスチレンジビニルベンゼン共重合体にN-メチルグルカミンを結合させた樹脂により吸着除去する方法が知られている。前者の場合、ホウ酸以外に多量の塩分が存在すると、イオン交換樹脂のホウ素吸着量は著しく減少するので、大量の海水をイオン交換樹脂で処理することは経済的に不可能である。一方、後者の方法では、樹脂に結合したグルカミン中の水酸基2個とホウ素とがキレートを形成して吸着するため、非常に選択性の高い分離ができるという特徴を有し、高濃度のホウ素を含有する廃水からのホウ素の回収などに使用されている。しかしながら、グルカミンを結合した樹脂を用いて海水中のホウ素を除去する場合には、樹脂の再生費用を含めた処理費用が高くなるために、海水淡化に本方法を適用するには経済性の点から問題がある。

【0013】一方、現在上市されている逆浸透膜として代表的な、架橋全芳香族ポリアミドを分離機能層に持つ複合逆浸透膜は、分離機能層に未反応のカルボキシル基およびアミノ基を末端基として有するので、中性物質よりもイオン性物質をよく排除するという特性を有している。従って、逆浸透膜への供給液を、ホウ酸が解離してイオン化するpH9以上に調製して逆浸透分離を行なえば、pHがホウ酸がまだ解離していない中性領域で分離を行なうよりもホウ素の排除率を大きく向上させることができると期待できる。

【0014】しかしながら、海水のようにスケール成分を多く含む高濃度溶液を、pH9以上のアルカリ性領域で逆浸透分離を行なう場合には、前述したようなスケールの生成や水酸化マグネシウムなどの二価陽イオンの水酸化物の析出による膜の目詰りが起こり、造水量を低下させるなどの問題が生じる。従って、本方法でホウ素の除去を行なう場合も、前述したように高回収率での運転を行なう場合と同様、スケールの生成防止が重要な課題となる。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】逆浸透膜海水淡化化プラントを従来の最高回収率レベルの約40%で運転する場

7
合は、単にモジュールを複数本並列に配列させて圧力6.5 atm (供給水温度20°Cの場合)、供給水pH 7以下の条件で運転し、透過水の全量に対して供給海水量を2.5倍に設定することで、上記のファウリングおよび濃度分極の防止条件を十分に満足させ、安定な運転が行われてきた。また、特にモジュール内部の各エレメントの透過水のバランスや濃縮水のスケール成分析出などを考慮することなどは必要なかった。

【0016】逆浸透膜海水淡化プラントの更なるコスト低減をめざしていく場合は、収率をさらに高めた高回収率運転が課題であり、前述のように通常の方法で海水の淡水化を行なうと、海水濃度3.5%の海水淡水化収率としては収率を60%程度まで高めることが望ましく、適量のスケール防止剤の添加を前提として、通常RO膜の運転圧力としては、濃縮水の浸透圧よりも約20 atm高い90 atmの圧力で運転することが必要となる。

【0017】しかしながら、従来の1種類の膜を用いた分離では60%の回収率で運転を行なうには供給液に90 atmという圧力を一度にかける必要があり、そのため膜面のファウリングが大きくなりすぎる、さらにファウリング物質によっては重金属など膜を劣化させるなどの問題が生じ、また、濃縮液側でのスケールの発生が大きいことも問題となる。

【0018】また、逆浸透膜のホウ素排除率を向上させる目的で、供給水をpH 9以上のアルカリ性にして逆浸透分離する場合も同様、スケールの発生や水酸化物の析出が起こり大きな問題となる。

【0019】ルースRO膜を組合せることによってこれまでいくつか濃縮手法、海水中のスケール成分の除去などの手法が考案されているが、高回収率で海水などの高濃度溶液から真水を得る具体的な方法についてはいまだ解決されていないのが実情である。

【0020】本発明は、逆浸透法により高濃度溶液中のスケール成分の膜面への生成を防止して、高回収率で低濃度溶液をより安定に、より少ないエネルギーで、より安価に高効率に得ることができる装置および分離方法を提供するものであり、特に、海水から40%以上という高い収率で、少ないエネルギーで真水を効率的に、かつ安定的に得るとともに、従来の逆浸透法では除去が不十分であったホウ素の除去を、スケール生成という問題を起こさずに向上させるための装置および分離方法を提供することを目的とする。

【0021】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明は次の構成を有する。

【0022】「3.5%の食塩水、56 kgf/cm²、25°C、pH 6.5で測定した時の塩排除率が90%以上の性能を有する膜aを用いた逆浸透膜モジュールユニットAと、1500 ppmの食塩水、15 kgf

/cm²、25°C、pH 6.5で測定した時の透過流束が0.8 m³/m²・日以上の性能を有する膜bを用いた逆浸透膜モジュールユニットBを多段に配置することを特徴とする逆浸透膜分離装置。」

本発明において、透過流束とは、蒸留水、あるいは純水に食塩を1500 ppm溶解した食塩水を15 kgf/cm²、25°C、pH 6.5、回収率15%以下の条件下逆浸透分離したときの単位膜面積あたり、単位時間あたりの膜透過水量、あるいは蒸留水または純水に食塩を3.5%溶解した溶液を用いて、56 kgf/cm²、25°C、pH 6.5、回収率15%以下の条件下逆浸透分離したときの単位膜面積あたり、単位時間あたりの膜透過水量である。

【0023】また、ここで排除率とは次式で計算される値である。

【0024】排除率(%) = (供給液の濃度 - 透過液の濃度) / 供給液の濃度 × 100

供給液の濃度および透過液の濃度は溶液の電気伝導度の測定など求めることができる。また、回収率とは、膜に供給された液量に対する透過液の量の割合であり、次の式で定義される。

【0025】

回収率(%) = 透過液の量 / 供給液の量 × 100

本発明において、膜aとは、被分離混合液中の一部の成分、例えば溶媒を透過させ他の成分を透過させない、実質的に逆浸透分離が可能な半透性の膜であって、その素材には酢酸セルロース系ポリマー、ポリアミド、ポリエスチル、ポリイミド、ビニルポリマーなどの高分子素材がよく使用されている。またその膜構造は膜の少なくとも片面に緻密層を持ち、緻密層から膜内部あるいはもう片方の面に向けて徐々に大きな孔径の微細孔を有する非対称膜、非対称膜の緻密層の上に別の素材で形成された非常に薄い分離機能層を有する複合膜がある。膜形態には中空糸、平膜がある。しかし、本発明の方法は、逆浸透膜の素材、膜構造や膜形態によらず利用することができいずれも効果がある。代表的な逆浸透膜としては、例えば酢酸セルロース系やポリアミド系の非対称膜およびポリアミド系、ポリ尿素系の分離機能層を有する複合膜などがあげられる。これらの中でも、酢酸セルロース系の非対称膜、ポリアミド系の複合膜に本発明の装置及び方法が有効である。

【0026】膜aの使用圧力は、特に限定されるものではないが、好ましくは50 kgf/cm²以上、さらに好ましくは80 kgf/cm²以上で運転されるのが高い収率を得るためにも好ましい。従って、ここで使用される逆浸透膜は、海水淡水化や有価物回収などの高圧力条件で使用される膜が好ましく、より緻密な分離機能層を有し、高い耐圧性を有する膜であることが好ましい。

【0027】本発明において、膜aの有すべき特性は、3.5%の食塩水、56 kgf/cm²、25°C、pH

6. 5で測定した時の塩排除率が90%以上、好ましくは95%以上、さらに好ましくは99%以上の分離性能を有する膜である。排除率が高いほど透過水中の塩素イオンの濃度が低くなるので好ましい。塩排除率が90%よりも小さくと透過液中の塩素イオンの量が多くなり透過液をそのまま飲料水や工業用水として使用することが困難である。

【0028】さらに膜aは、3.5%の食塩水、5.6 kgf/cm²、25℃、pH 6.5で測定した時の透過流束が1.5 m³/m²・日以下、より好ましくは0.5 m³/m²・日以上、1.0 m³/m²・日以下であることが好ましい。1.5 m³/m²・日を超える場合、膜の塩排除性能や耐圧性の低下を招き、また0.5 m³/m²・日未満では大きな膜面積が必要になり、膜のコスト高を招くことになり、高い回収率を得ることが困難となる。

【0029】本発明において、膜bとは、いわゆる低圧逆浸透膜、およびルースRO膜が使用できる。

【0030】低圧逆浸透膜とは、被分離混合液中の一部の成分、例えば溶媒を透過させ他の成分を透過させない、実質的に逆浸透膜分離が可能な半透性の膜であって、4.2 atmまでの耐圧性を有し、その実質的な使用圧力が2.0 atm以下で、カン水淡水化、超純水製造などで使用される塩濃度の低い溶液を分離対象とした逆浸透膜である。

【0031】その素材には酢酸セルロース系ポリマー、ポリアミド、ポリエステル、ポリイミド、ビニルポリマーなどの高分子素材がよく使用されている。またその膜構造は膜の少なくとも片面に緻密層を持ち、緻密層から膜内部あるいはもう片方の面に向けて徐々に大きな孔径の微細孔を有する非対称膜、非対称膜の緻密層の上に別の素材で形成された非常に薄い分離機能層を有する複合膜がある。膜形態には中空糸、平膜がある。しかし、本発明の方法は、逆浸透膜の素材、膜構造や膜形態によらず利用することができいずれも効果がある。代表的な逆浸透膜としては、例えば酢酸セルロース系やポリアミド系の非対称膜およびポリアミド系、ポリ尿素系、ポリビニルアルコール系の分離機能層を有する複合膜などがあげられる。これらのなかでも、ポリアミド系の複合膜に本発明の装置及び方法が有効である。

【0032】本発明において、低圧逆浸透膜が有すべき特性は、1500 ppmの食塩水、15 kgf/cm²、25℃、pH 6.5で測定した時の透過流束が0.8 m³/m²・日以上、好ましくは1.0 m³/m²・日以上であることが好ましい。さらに、1500 ppmの食塩水、15 kgf/cm²、25℃、pH 6.5で測定した時の塩排除率が90%以上、好ましくは98%以上で、かつ1000 ppmの硫酸マグネシウム水溶液、15 kgf/cm²、25℃、pH 6.5で測定した時の塩排除率が90%以上、好ましくは98%以上

の分離性能を有することが好ましい。さらに好ましくは、上記した排除性能を有し、かつ500 ppmの食塩水を5 kgf/cm²、25℃、pH 6.5で測定した時の透過流束が0.5 m³/m²・日以上を有する、実質的に10 atm以下の圧力で使用される膜がより好ましい。

【0033】ルースRO膜とは、分子量数百から数千程度以上の中～高分子量の分子や二価イオン、重金属イオンなどの多価イオンの排除性能は高いが、一価イオンや低分子量物質は透過する性質を持った膜であって、その素材にはポリアミド系、ポリピペラジンアミド系、ポリエステルアミド系、あるいは水溶性のビニルポリマーを架橋したものなどがよく使用されている。またその膜構造は膜の少なくとも片面に緻密層を持ち、緻密層から膜内部あるいはもう片方の面に向けて徐々に大きな孔径の微細孔を有する非対称膜、非対称膜の緻密層の上に別の素材で形成された非常に薄い分離機能層を有する複合膜がある。膜形態には中空糸、平膜がある。しかし、本発明の方法は、逆浸透膜の素材、膜構造や膜形態によらず利用することができいずれも効果があるが、低圧での運転のための造水量の大きさを考慮すると複合膜が好ましい。さらに好ましくはポリアミド系の複合膜であり、ピペラジンポリアミド系の複合膜などが透過水量、耐薬品性等の点からより適している。

【0034】本発明において、ルースRO膜が有すべき特性は、500 ppmの食塩水、5 kgf/cm²、25℃、pH 6.5で測定した時の透過流束が0.5 m³/m²・日以上を有する膜が好ましく、さらに、500 ppmの食塩水、5 kgf/cm²、25℃、pH 6.5で測定した時の塩排除率が80%以下、好ましくは60%以下で、かつ1000 ppmの硫酸マグネシウム水溶液、5 kgf/cm²、25℃、pH 6.5で測定した時の塩排除率が90%以上、好ましくは98%以上の分離性能を有する膜であることが好ましい。

【0035】逆浸透膜エレメントは上記逆浸透膜を実際に使用するために形態化したものであり平膜は、スパイラル、チューブラー、プレート・アンド・フレームのエレメントに組み込んで、また中空糸は束ねた上でエレメントに組み込んで使用することができるが、本発明はこれららの逆浸透膜エレメントの形態に左右されるものではない。

【0036】また、逆浸透膜モジュールユニットは上述の逆浸透膜エレメントを1～数本圧力容器の中に収めたモジュールを並列に配置したもので、その組合せ、本数、配列は目的に応じて任意に行なうことができる。

【0037】次に、図を用いて本発明の装置の構成を説明する。本発明において、逆浸透膜分離装置とは供給液の取水部分、前処理部分、逆浸透膜部分から少なくともなる。逆浸透膜部分は造水、濃縮、分離などの目的で被処理液を加圧下で逆浸透膜モジュールに供給し、透過液

と濃縮液に分離するための部分をいい、通常は逆浸透膜エレメントと耐圧容器からなる逆浸透膜モジュールを配列したユニット、加圧ポンプなどで構成される。該逆浸透膜部分に供給される被分離液は前処理部分で通常、殺菌剤、凝集剤、さらに還元剤、pH調整剤などの薬液添加と砂濾過、活性炭濾過、保安フィルターなどによる前処理（濁質成分の除去）が行なわれる。例えば、海水の脱塩の場合には、取水部分で海水を取込んだ後、沈殿池で粒子などを分離し、またここで殺菌剤を添加して殺菌を行なう。さらに、塩化鉄などの凝集剤を添加して砂濾過を行なう。ろ液は貯槽に貯められ、硫酸などでpHを調整した後高圧ポンプに送られる。この送液中に亜硫酸水素ナトリウムなどの還元剤を添加して逆浸透膜素材を劣化させる原因となる殺菌剤を消去し、保安フィルターを透過した後、高圧ポンプで昇圧されて逆浸透膜モジュールに供給されることもしばしば行われる。ただし、これらの前処理は、用いる供給液の種類、用途に応じて適宜採用される。

【0038】図1は逆浸透膜モジュールユニットBの透過水を逆浸透膜モジュールユニットAに供給する場合の装置の図である。海水などの高濃度供給水はまず前処理部分で前処理を行なった後、一段目の逆浸透膜モジュールユニットBに供給される。逆浸透膜モジュールユニットBにはルースRO膜を用いるのが好ましく、一価イオンの排除率が低いので濃縮水と透過水との浸透圧差が少なくなり、その結果海水のような高濃度溶液においても比較的低圧で運転することができる。一段目でスケール成分などの多価イオンおよび中～高分子量物質と一価のイオンおよび低分子量物質とに分離される。多価イオンが濃縮された濃縮水はそのまま放出され、スケール成分を含まない透過水が加圧されて二段目の逆浸透膜モジュールユニットAに供給される。逆浸透膜モジュールユニットAではスケール発生の恐れがないので、高回収率で分離を行なうことが可能となる。

【0039】ここで、ユニットBに続くユニットAにて高回収率運転を行なう方法について図2に示す。高い回収率を得るためにには、逆浸透膜モジュールユニットAを多段に配置し、かつ前段の逆浸透膜モジュールユニットAの濃縮水を次段の逆浸透膜モジュールユニットAに供給する方法（以後、濃縮水昇圧法と記す）で行なうのが、膜のファウリング防止の観点から好ましい。前処理部分、一段目の逆浸透膜モジュールユニットBについては上記と同じである。逆浸透膜モジュールユニットBの透過水はまず前段の逆浸透膜モジュールユニットAで通常の海水淡水化と同様の操作圧力（60 atm程度）、および回収率（約40%）で運転し、真水を得る。次にその濃縮水を80 atm以上に昇圧して次段の逆浸透膜モジュールユニットAに供給し、さらにそこから真水を得て全回収率を60%程度にする。尚、ここで示した操作圧力および回収率は一例として示したものであり、こ

れに限定されるものではない。また逆浸透膜モジュールユニットAの前段と次段で用いる膜aは同じ膜を用いてもよいが、異なる特性の膜を用いる方がより好ましい。さらに逆浸透膜モジュールユニットAの段数も限定するものではないが、段数が多くなるとそれだけ昇圧のためのポンプが必要であることから、設備費および運転費用を考慮すると二段とするのが好ましい。またホウ素除去性能を向上させるため、逆浸透膜モジュールユニットAの供給水にアルカリを注入するための装置を設けて、供給水中のホウ酸が解離して陰イオンとなるpHに調製することもできる。この時のpHは9以上、さらに好ましくは9.5以上、11以下にするのが好ましい。このような高アルカリ条件で運転しても予めスケール成分が除去されているのでスケール生成の恐れは少ない。アルカリとしては水酸化ナトリウムや炭酸ナトリウムなどのアルカリ塩の濃厚水溶液を使用し、薬液注入ポンプにて逆浸透膜モジュールユニットBの透過水、すなわち逆浸透膜モジュールユニットAの供給水に注入される。

【0040】図3は逆浸透膜モジュールユニットAの濃縮水を逆浸透膜モジュールユニットBに供給し、逆浸透膜モジュールユニットBの透過水を逆浸透膜モジュールユニットAの供給水に混合した場合の装置の図である。まず前処理を行なった海水は一段目の逆浸透膜モジュールユニットAに供給され、そこで海水などの高濃度溶液から真水が分離される。濃縮水はそのまま逆浸透膜モジュールユニットBに供給してもかまわないと、高い回収率を得るために濃縮水昇圧法を用いるのが好ましい。その後、逆浸透膜モジュールユニットAの最終段の濃縮水は逆浸透膜モジュールユニットBに供給されるが、この際濃縮水自身が圧力を有しているので加圧する必要はない。逆浸透膜モジュールユニットBではさらにスケール成分を含む濃縮水と塩濃度が薄くスケール成分を含まない透過水に分離される。逆浸透膜モジュールユニットBの濃縮水はそのまま放出され、透過水は一段目の逆浸透膜モジュールユニットAの供給水に戻して混合される。

このとき、一段目の供給水のスケール成分濃度は逆浸透膜モジュールユニットBの透過水によって薄められるので逆浸透膜モジュールユニットAでは通常の40%よりも高い回収率で運転が可能となるのである。さらに、図3のケースでスケール防止剤を添加する場合にはスケール防止剤は膜bの供給水に添加するだけでよく、全体の供給水の量に比べて逆浸透膜モジュールユニットBの供給水の量は少なくなるのでトータルとしてのスケール防止剤の量は少なくてすむという利点がある。

【0041】図4は逆浸透膜モジュールユニットAの透過水を逆浸透膜モジュールユニットBに供給する場合の装置の図である。まず前処理部分で前処理を行なった海水は一段目の逆浸透膜モジュールユニットAに供給され、海水などの高濃度溶液から真水が分離される。この一段目で通常の40%よりも高い回収率で運転する場合

には、濃縮水昇圧法が好適に用いられる。またこの際スケール防止剤を供給水に添加して、スケール生成を防止する。この逆浸透膜モジュールユニットAの透過水はいわゆる飲料水レベルの水質であり、スケール成分も除去されている。従って、二段目の逆浸透膜モジュールユニットBではスケール発生の恐れはないので高回収率で運転することが可能である。その場合の回収率としては80%以上、好ましくは90%以上であることが好ましい。また逆浸透膜モジュールユニットBの濃縮水は一段目の逆浸透膜モジュールユニットAの供給水に戻して混合するのが好ましい。また、ここでは膜のホウ素除去性能を向上させるため、逆浸透膜モジュールユニットBの供給水にアルカリを注入するための装置を設けて、供給水中のホウ酸が解離して陰イオンとなるpHに調製することが好ましい。この時のpHは9以上、さらに好ましくは9.5以上、11以下にするのが好ましい。このような高アルカリ条件で運転する場合もスケール発生の恐れは少ない。

【0042】もしまだ少量のスケールの生成が認められるなら、図5に示すように二段目の逆浸透膜モジュールユニットBの透過水をさらに三段目の逆浸透膜モジュールユニットBに供給して分離を行なうのが好ましく、この際アルカリは三段目の供給水に注入するのが好ましい。この場合、二段目の逆浸透膜モジュールユニットBにはルースRO膜を用いるのが好ましく、三段目の逆浸透膜モジュールユニットBには低圧逆浸透膜が好適に用いられる。ここでは少量のスケール成分となる二価イオンが二段目の逆浸透膜モジュールユニットBで除去されるので、三段目では高アルカリ条件で運転してもスケールの発生の恐れはない。さらにこの時、逆浸透膜モジュールユニットAの透過水を全て逆浸透膜モジュールユニットBに供給する必要はなく、逆浸透膜モジュールユニットAの透過水の一部を逆浸透膜モジュールユニットBの透過水と、ホウ素の濃度が要求される濃度を上回らないよう混合する方が、逆浸透膜モジュールユニットBのエレメント本数を減らすことができるので好ましい。

【0043】また、本発明において逆浸透膜装置の供給液に添加するスケール防止剤とは溶液中の多価金属イオンなどのスケール成分と錯体を形成し、スケールの発生を抑制するもので、有機や無機のイオン性のポリマーあるいはモノマーが使用できる。イオン性のポリマーとしてはポリアクリル酸、スルホン化ポリスチレン、ポリアクリルアミド、ポリアリルアミンなどの合成ポリマーやカルボキシメチルセルロース、キトサン、アルギン酸などの天然高分子が使用できる。有機系のモノマーとしてはエチレンジアミン四酢酸などが使用できる。無機系スケール防止剤としてはポリ磷酸塩などが使用できる。これらのスケール防止剤の中では入手のしやすさ、溶解性など操作のしやすさ、価格の点から特にポリアクリル酸系ポリマー、ポリ磷酸塩、エチレンジアミン四酢酸(E

DTA)などが本発明において好適に用いられる。ポリ磷酸塩とはヘキサメタ磷酸ナトリウムを代表とする分子内に2個以上の磷酸原子を有し、アルカリ金属、アルカリ土類金属と磷酸原子などにより結合した重合無機磷酸系物質をいう。代表的なポリ磷酸塩としては、ピロ磷酸4ナトリウム、ピロ磷酸2ナトリウム、トリポリ磷酸ナトリウム、テトラポリ磷酸ナトリウム、ヘプタポリ磷酸ナトリウム、デカポリ磷酸ナトリウム、メタ磷酸ナトリウム、ヘキサメタ磷酸ナトリウム、およびこれらのカリウム塩などがあげられる。

【0044】また、これらスケール防止剤の添加濃度は供給液中の少なくともスケール成分を取込める量であれば充分であるが、費用や溶解にかかる時間などの操作性を考慮すると一般的には0.01~1000ppmであり、正確には供給水の水質に依存するが通常、海水の場合では0.1~100ppmが好ましく、さらに好ましくは1~50ppmである。添加量が0.01ppmよりも少ない場合にはスケールの発生を充分に抑制できないため、膜性能の劣化が起こる。また、1000ppm以上ではスケール防止剤自体が膜表面に吸着して造水量を低下させたり、水質を悪化させるため好ましくない。多量にスケール成分を含む供給液では数十~数百ppmの添加が必要な場合もある。

【0045】また、本発明の装置および分離方法の前処理部分には限外濾過膜を用いると、本発明の装置をより一層安定に運転することができる所以好適に用いられる。限外濾過膜は例えば複数本の中空糸膜を束ねてなる中空糸膜モジュールとして用いられ、砂濾過との併用あるいは単独で使用される。また中空糸膜モジュールは装置の運転上中空糸膜表面の汚れを物理的洗浄手段によって除去しつつ、長期間使用可能な中空糸膜を用いることが必要である。物理的な洗浄手段としては、ろ過水の逆方向流水洗浄や空気によるエアーフラッシングまたはスクラビング洗浄を用いることができる。

【0046】本発明で使用する中空糸膜モジュールとしては中空糸膜束の端部を接着剤で固めた後で切断により中空糸膜内部を開孔させてなる中空糸膜モジュールであり、特に構造は問わないが、物理洗浄の手段と組合せて最適形状を採用することができる。特に好ましくは、タンク形状の容器の中に、複数本の中空糸膜エレメントを装填した形状のモジュールが大容量化に適しており、最も好ましい。中空糸膜モジュールを構成する中空糸膜としては、多孔質の中空糸膜であれば特に限定しないが、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスルホン、ポリビニルアルコール、セルロースアセテート、ポリアクリロニトリル、その他の材質を選定することができる。この中で特に好ましい中空糸膜素材としては、アクリロニトリルを少なくとも一成分とする重合体からなる中空糸膜が適当である。アクリロニトリル系重合体の中で最も好ましいものとしては、アクリロニトリルを少なくとも5

0モル%以上、好ましくは60モル%以上と、該アクリロニトリルに対して共重合性を有するビニル化合物一種または二種以上を50%以下、好ましくは0~40モル%とからなるアクリロニトリル系共重合体である。また、これらアクリロニトリル系重合体二種以上、さらに他の重合体との混合物でもよい。上記ビニル化合物としては、アクリロニトリルに対して共重合性を有する公知の化合物であれば良く、特に限定されないが、好ましい共重合成分としては、アクリル酸、イタコン酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、酢酸ビニル、アルルスルホン酸ソーダ、p-スチレンスルホン酸ソーダ等を例示することができる。

【0047】本発明の装置及び分離方法によって、逆浸透膜モジュールユニットAでは通常の回収率よりも高い回収率で運転することが可能であり、分離のコストを考えると回収率はできるだけ高い方が好ましい。本発明の分離方法では回収率を通常の40%を越える値にすることができる、さらにコストを低減するためには50%以上、より好ましくは60%の回収率で分離を行なうこと*

*が好ましい。

【0048】また、本発明の装置および分離方法は濃度の高い供給液の分離に適している。特に、溶質濃度が0.5%以上の溶液の分離に効果があり、海水の淡水化にも効果が大きい。

【0049】

【実施例】以下に実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものではない。

【0050】本発明に供した膜の特性を表1に示す。本発明ではこれら2種類の膜aと3種類の膜bについて、各々膜面積が7m²の膜エレメントを作製し、このエレメントを1~数本装填した圧力容器を1~数本並列に配置したものを逆浸透膜モジュールユニットとし、海水の淡水化を行なった。海水は瀬戸内海の海水を塩濃度3.5%に調整したものを用いた。また、ホウ素の定量はクルクミン吸光光度法で行なった。

【0051】

【表1】

表1. 本発明に係わる逆浸透膜の特性

	膜a-1	膜a-2	膜b-1	膜b-2	膜b-3
透過流束 (m ³ /m ² ・日)	0.65	0.73	1.24	1.10	0.73
食塩排除率 (%)	99.6	99.7	53.5	99.5	99.4
硫酸マグネシウム 排除率(%)	99.9	99.9	99.0	99.7	99.6
評価条件	5.6 atm 25°C pH 6.5 3.5%食塩 1000ppm硫酸マグネシウム	5.6 atm 25°C pH 6.5 3.5%食塩 1000ppm硫酸マグネシウム	5 atm 25°C pH 6.5 500ppm食塩 1000ppm硫酸マグネシウム	1.5 atm 25°C pH 6.5 1500ppm食塩 1000ppm硫酸マグネシウム	5 atm 25°C pH 6.5 500ppm食塩 1000ppm硫酸マグネシウム

実施例1

膜b-1および膜a-1を用いた逆浸透膜モジュールユニットを使用して図1に示す装置を作製した。この装置を用いて、まず前処理部分で塩濃度3.5%の海水を25°C、pH 6.7に調製した後、中空糸限外濾過膜モジュールで処理した。その後、25kgf/cm²に昇圧して逆浸透膜モジュールユニットBに供給し、塩濃度1.9%の透過水と塩濃度5.9%の濃縮水を得た。逆浸透膜モジュールユニットBの透過水には微量の多価イオンを含んでいた。この透過水を90atmに昇圧して逆浸透膜モジュールユニットAに供給した。供給水量に対する逆浸透膜モジュールユニットAの透過水量の割合

は47%であり、透過水の塩濃度は266ppmであった。また、逆浸透膜モジュールユニットAの造水量は6.7m³/日であり、2000時間経過後も透過水量の低下は認められなかった。

【0052】実施例2

実施例1において、単段だったユニットAを2段に換えた。即ち、逆浸透膜モジュールユニットBの透過水を、膜a-1を用いた逆浸透膜モジュールユニットAに供給し、その濃縮水を昇圧して、膜a-2を用いた逆浸透膜モジュールユニットAに供給する濃縮水昇圧法を用いる方法を図2の装置で行なった。膜a-1の操作圧力は52atmで、膜a-2は80atmで運転した。逆浸透

膜モジュールユニットAの回収率は前段、後段合せて63%であり、透過水の塩濃度は185 ppmであった。また、逆浸透膜モジュールユニットAは前段、後段とともに1600時間経過後も透過水量の低下は認められなかった。

【0053】実施例3

膜a-1および膜b-1を用いた逆浸透膜モジュールユニットを使用して図3に示す装置を作製した。この装置を用いて、まず前処理部分で塩濃度3.5%の海水を25°C、pH 6.7に調製した後、中空糸限外濾過膜モジュールで処理して供給水とした。その後、供給水と逆浸透膜モジュールユニットBの透過水を混合し、90 atmに昇圧して逆浸透膜モジュールユニットAに供給した。逆浸透膜モジュールユニットAの濃縮水は塩濃度5.6%であった。この濃縮水にヘキサメタリン酸ナトリウムを10 ppmの濃度になるように添加し、逆浸透膜モジュールユニットBに供給した。逆浸透膜モジュールユニットBでは塩濃度8.9%の濃縮水と塩濃度2.9%で多価イオン濃度の低い透過水が得られた。逆浸透膜モジュールユニットBの濃縮水は装置外に取りだし、透過水は逆浸透膜モジュールユニットAの供給水に循環し混合した。供給する海水量に対する逆浸透膜モジュールユニットAの透過水量の割合は60%であり、透過水の塩濃度は227 ppmであった。また、逆浸透膜モジュールユニットAの透過水量は29.9 m³/日であり、2000時間経過後も透過水量の低下は認められなかった。

【0054】実施例4

実施例3において、単段だったユニットAに換えて、2段のユニットAとした。即ち、膜a-1を用いた逆浸透膜モジュールユニットAを前段に、膜a-2を用いた逆浸透膜モジュールユニットAを後段とした濃縮水昇圧法を用いて行なった。従ってユニット構成は{A(濃縮水)→A(濃縮水)→B}となった。逆浸透膜モジュールユニットBの透過水を供給水に戻して混合し、60 atmに昇圧して前段の逆浸透膜モジュールユニットAに供給した。前段の逆浸透膜モジュールユニットAの濃縮水は90 atmに昇圧して、後段の逆浸透膜モジュールユニットAに供給した。後段の逆浸透膜モジュールユニットAの濃縮水の塩濃度は6.3%であった。この濃縮水にヘキサメタリン酸ナトリウムを10 ppmの濃度になるように添加し、逆浸透膜モジュールユニットBに供給した。逆浸透膜モジュールユニットBでは塩濃度9.2%の濃縮水と塩濃度3.6%で多価イオン濃度の低い透過水が得られた。逆浸透膜モジュールユニットBの濃縮水は装置外に取りだし、透過水は前段の逆浸透膜モジュールユニットAの供給水に循環し混合した。供給する海水量に対する逆浸透膜モジュールユニットAの透過水量の割合は、前段、後段合せて64%であり、透過水の塩濃度は197 ppmであった。また、前段および後段

の逆浸透膜モジュールユニットAの透過水量は、1600時間経過後も低下は認められなかった。

【0055】比較例1

実施例1の膜a-1を用いた逆浸透膜モジュールユニットAを使用して、これに凝集砂濾過処理を行なった海水(塩濃度3.5%)を供給して90 atmで分離を行なった。供給水にヘキサメタリン酸ナトリウムを10 ppmの濃度になるように添加し、供給する海水の量に対する透過水量の割合を60%として運転を行なったところ、透過水の塩素イオン濃度は306 ppmであった。また、透過水量は21.7 m³/日であり、2000時間経過後には透過水量は19.3 m³/日と11%低下した。

【0056】実施例5

膜a-1および膜b-2を用いた逆浸透膜モジュールユニットを使用して図4に示す装置を作製した。この装置を用いて、まず前処理部分で塩濃度3.5%の海水を25°C、pH 6.7に調製した後、中空糸限外濾過膜モジュールで処理し供給水とした。その後、63 atmに昇圧して、逆浸透膜モジュールユニットAに供給した。逆浸透膜モジュールユニットAの回収率は43%であり、透過水の塩濃度は116 ppmであった。またホウ素の濃度は供給水が4.5 ppmに対し、透過水は1.3 ppmであった。この透過水にアルカリを注入してpH 10とした後、逆浸透膜モジュールユニットBに供給した。この操作圧力は18 atmであり、逆浸透膜モジュールユニットBの回収率を90%とし、この濃縮水はpHを中性に戻した後、逆浸透膜モジュールユニットAの供給水に混合した。海水の供給量に対する逆浸透膜モジュールユニットBの透過水量の割合は40%となるようにした。透過水の塩濃度は5 ppmであり、ホウ素の濃度は0.12 ppmとなり、水道水質監視項目の指針値を満足した。

【0057】実施例6

実施例5において、膜b-2のかわりに膜b-3を用いた逆浸透膜モジュールユニットBを使用して同様の運転を行なった。逆浸透膜モジュールユニットBの操作圧力は8 atmであり、回収率は実施例5と同じとした。逆浸透膜モジュールユニットBの透過水の塩濃度は5 ppmであり、ホウ素の濃度は0.13 ppmとなり、水道水質監視項目の指針値を満足した。

【0058】実施例7

実施例5において、逆浸透膜モジュールユニットAの透過水を6 atmに昇圧して膜b-1を用いた逆浸透膜モジュールユニットB(前段)に供給した。この回収率は90%とし、透過水の塩濃度は57 ppm、ホウ素の濃度は0.88 ppmであった。この透過水にアルカリを注入してpH 10とした後、膜b-2を用いた逆浸透膜モジュールユニットB(後段)に供給した(図5に示す装置を作製)。この操作圧力は17 atmであり、後段

の逆浸透膜モジュールユニットBの回収率を90%とし、海水の供給量に対する後段の逆浸透膜モジュールユニットBの透過水量の割合は37%となるようにした。後段の透過水の塩濃度は3ppmであり、ホウ素の濃度は0.09ppmとなり、水道水質監視項目の指針値を満足した。また、膜b-2を用いた逆浸透膜モジュールユニットBの透過水量は600時間経過後も全く低下は認められなかった。

【0059】実施例8

実施例7において、単段だったユニットAに換えて、2段のユニットAとした。即ち、膜a-1を用いた逆浸透膜モジュールユニットAを前段に、膜a-2を用いた逆浸透膜モジュールユニットAを後段とした濃縮水昇圧法を用いて行なった。従ってユニット構成は[A(濃縮水)→A→B→B]となった。前段の逆浸透膜モジュールユニットAの操作圧力は60atmとし、その濃縮水は90atmに昇圧して後段の逆浸透膜モジュールユニットAに供給した。最終的に海水の供給量に対する膜b-2を用いた逆浸透膜モジュールユニットBの透過水量の割合は50%となるようにした。膜b-2を用いた逆浸透膜モジュールユニットBの透過水の塩濃度は4ppmであり、ホウ素の濃度は0.11ppmとなり、水道水質監視項目の指針値を満足した。また、膜b-2を用いた逆浸透膜モジュールユニットBの透過水量は600時間経過後も全く低下は認められなかった。

【0060】実施例9

実施例8において、膜b-2のかわりに膜b-3を用いた逆浸透膜モジュールユニットBを使用して同様の運転を行なった。膜b-3を用いた逆浸透膜モジュールユニットBの操作圧力は8atmであり、回収率は90%とした。最終的に海水の供給量に対する膜b-3を用いた逆浸透膜モジュールユニットBの透過水量の割合は50%となるようにした。膜b-3を用いた逆浸透膜モジュールユニットBの透過水の塩濃度は4ppmであり、ホウ素の濃度は0.12ppmとなり、水道水質監視項目の指針値を満足した。

【0061】実施例10

実施例5において、逆浸透膜モジュールユニットAの透過水の70%を逆浸透膜モジュールユニットBに供給し、残りの30%は逆浸透膜モジュールユニットBの透過水と混合した。海水に対する回収率は40%となるようにした。混合後の水の塩濃度は17ppmであり、ホウ素の濃度は0.18ppmとなり、水道水質監視項目の指針値を満足した。

【0062】比較例2

実施例1の膜a-1を用いた逆浸透膜モジュールユニットAを使用して、これに凝集砂濾過処理を行なった海水(塩濃度3.5%)を供給して63atmで分離を行な

った。供給水にヘキサメタリン酸ナトリウムを10ppmの濃度になるように添加し、供給する海水の量に対する透過水量の割合を42%として運転を行なったところ、透過水の塩素イオン濃度は306ppmであり、ホウ素の濃度は1.3ppmとなり、水道水質監視項目の指針値を上回った。

【0063】比較例3

比較例2において、供給水にアルカリを注入してpHを9に調製した。その結果、二価陽イオンの水酸化物が多量に析出して、逆浸透膜モジュールユニットAの透過水量が急激に大きく低下して、運転不可能となった。

【0064】

【発明の効果】本発明により、高濃度溶液、特に海水から高い収率、少ないエネルギーで、より安価に、かつホウ素濃度を十分除去した低濃度溶液を安定に得ることができる装置および分離方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】ユニット構成{B→A}がである場合の逆浸透膜分離装置のフロー図である。(実施例1)

【図2】ユニット構成{B→A(濃縮水)→A}である場合の逆浸透膜分離装置のフロー図である。(実施例2)

【図3】スケール防止手段を有するユニット構成{A(濃縮水)→B}がである場合の逆浸透膜分離装置のフロー図である。(実施例3)

【図4】アルカリ注入を有するユニット構成{A→B}がである場合の逆浸透膜分離装置のフロー図である。(実施例5)

【図5】アルカリ注入を有するユニット構成{A→B→B}がである場合の逆浸透膜分離装置のフロー図である。(実施例7)

【符号の説明】

- 1:高濃度溶液(例:海水)
- 2:前処理部分
- 3:加圧ポンプ
- 4:膜aを用いた逆浸透膜モジュールユニットA
- 5:膜aを用いた逆浸透膜モジュールユニットAの濃縮水
- 6:膜aを用いた逆浸透膜モジュールユニットAの透過水
- 7:膜bを用いた逆浸透膜モジュールユニットB
- 8:膜bを用いた逆浸透膜モジュールユニットBの濃縮水
- 9:膜bを用いた逆浸透膜モジュールユニットBの透過水
- 10:スケール防止剤添加手段
- 11:アルカリ注入手段

【図1】

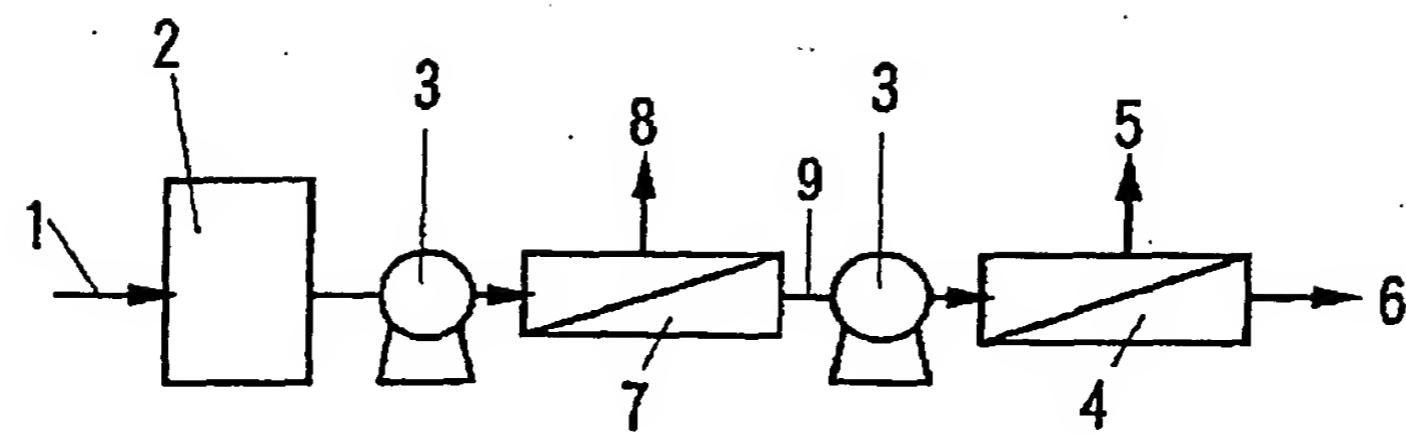


図1

【図2】

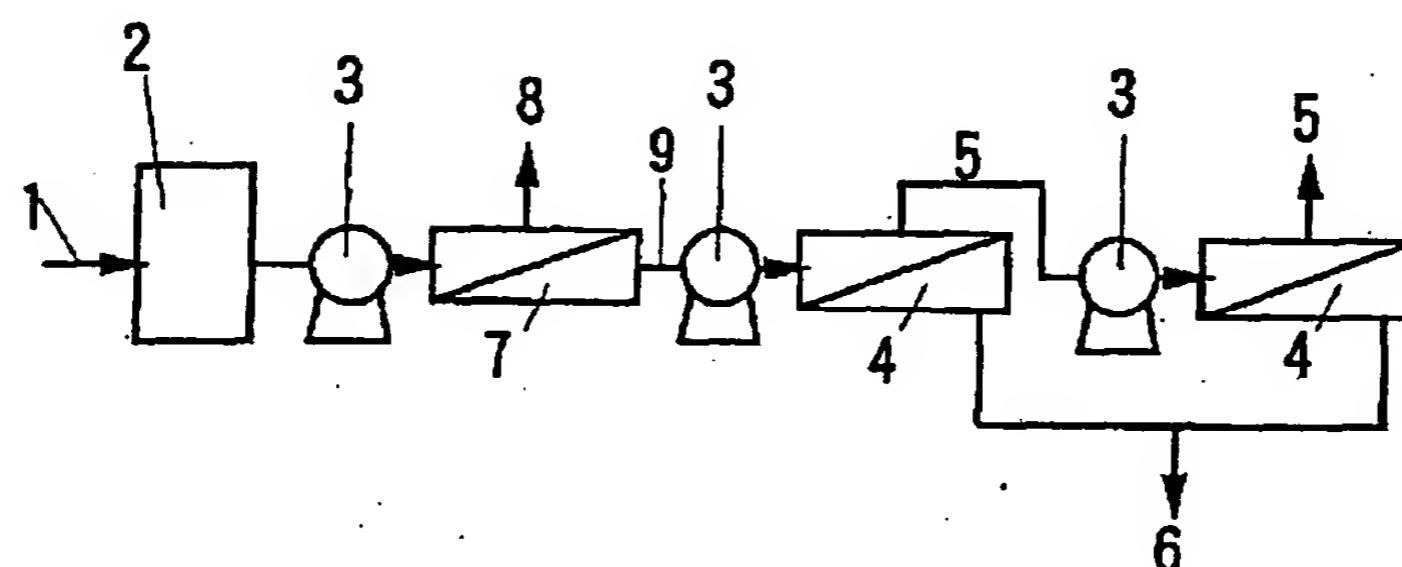


図2

【図3】

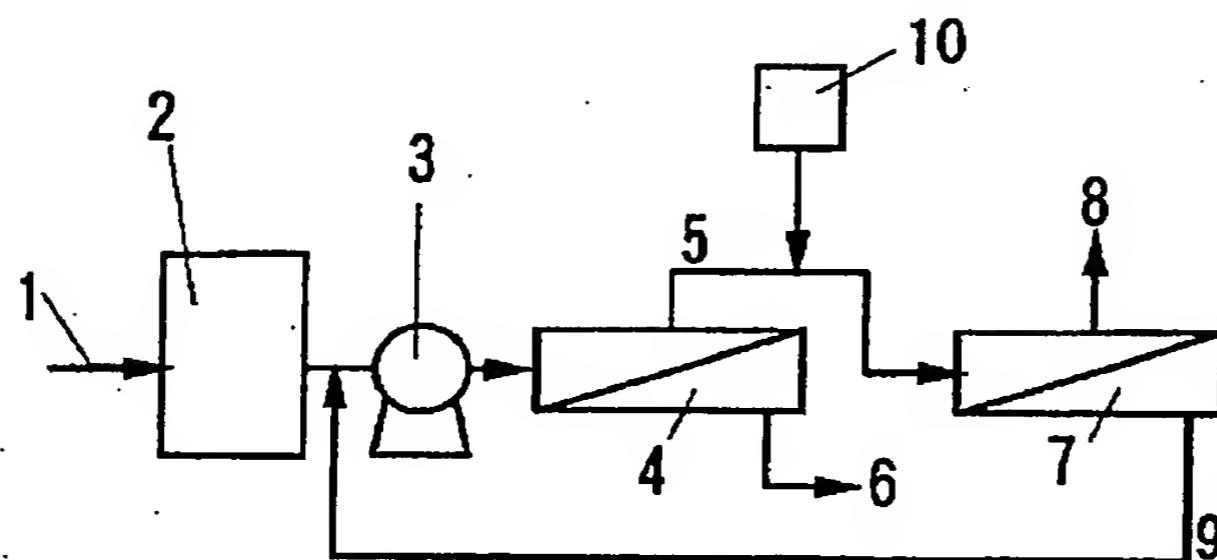


図3

【図4】

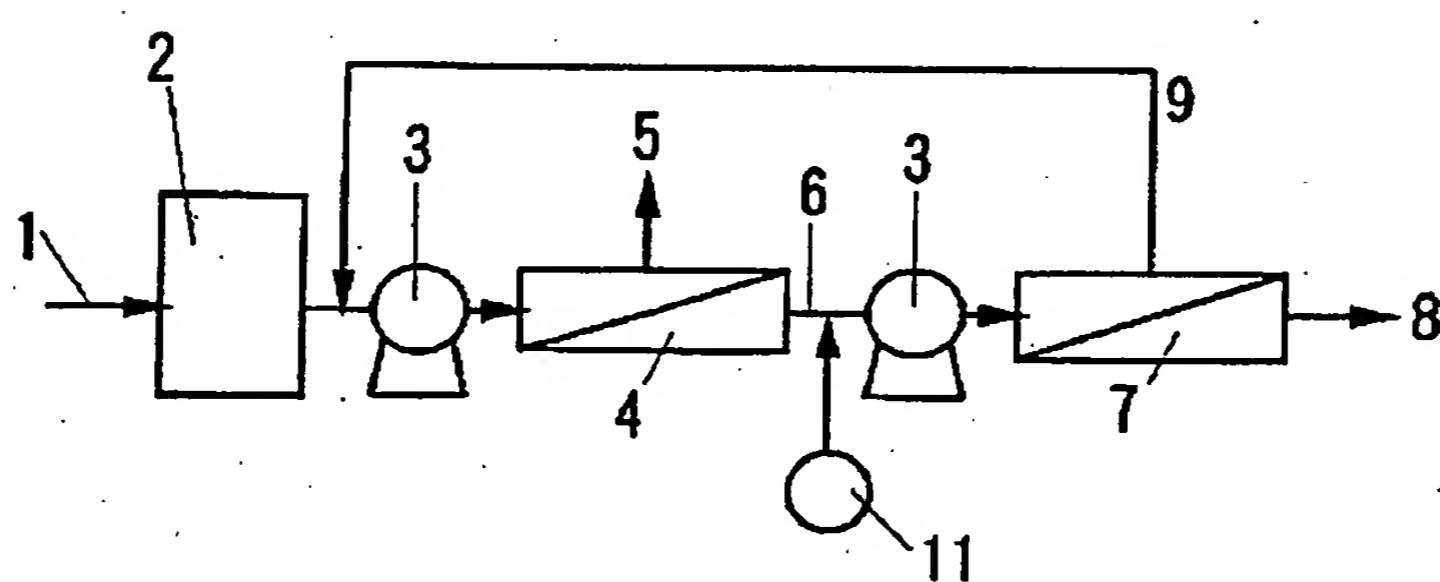


図4

【図5】

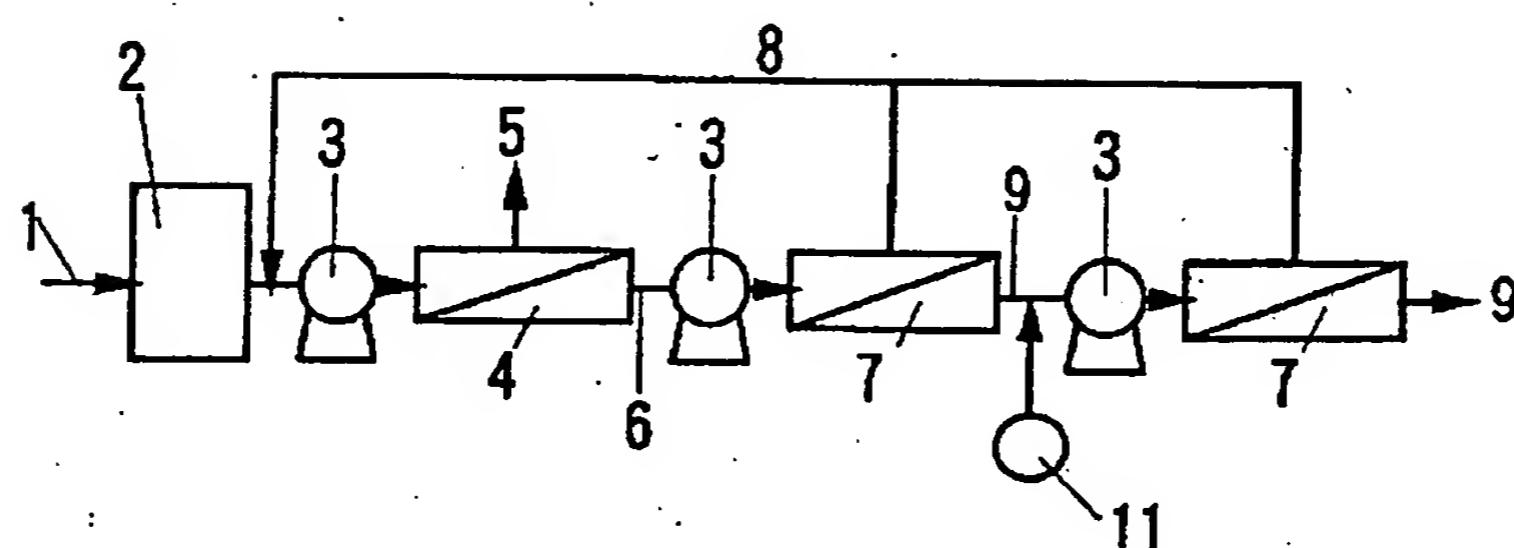


図5

フロントページの続き

(72)発明者 池田 敏裕
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
式会社滋賀事業場内

(72)発明者 栗原 優
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
式会社滋賀事業場内

LAID-OPEN PATENT GAZETTE

Laid-open No. 1996-206460 (JP8-206460A)

Laid-open Date: August 13, 1996

Application No. 1995-314245

5 Filing Date: December 1, 1995

Priority Claim No. 1994-299856

Priority Date: December 2, 1994

Priority Claim Country: Japan

Applicant: Toray Industries, Inc.

10 2-2-1, Nihonbashi Muro-machi, Chuo-ku, Tokyo

Inventors: Naoshi Minamiguchi, et al.

C/o Toray Industries, Inc.

1-1-1, Sonoyama, Otsu City, Shiga Pref.

[Title of the invention] Reverse osmosis membrane separation apparatus, and method of separating a highly concentrated solution

15 [Abstract]

[Object] To stably obtain a low concentrated solution sufficiently getting rid of boron from a highly concentrated solution, especially seawater at high yield, at low energy and at low cost.

20 [Constitution] A reverse osmosis membrane separation apparatus, comprising a reverse osmosis membrane module unit A containing membranes a capable of achieving a salt elimination rate of 90% or more when measured with 3.5% salt solution at 56 kgf/cm², 25°C and pH 6.5, and a reverse osmosis membrane module unit B containing 25 membranes b capable of achieving a permeation flux of 0.8 m³/m²day or more when measured with 1500 ppm salt solution at 15 kgf/cm², 25°C and pH 6.5, in plural steps.

[Claims]

30 [Claim 1] A reverse osmosis membrane separation apparatus, comprising a reverse osmosis membrane module unit A containing

membranes a capable of achieving a salt elimination rate of 90% or more when measured with 3.5% salt solution at 56 kgf/cm², 25°C and pH 6.5, and a reverse osmosis membrane module unit B containing membranes b capable of achieving a permeation flux of 0.8 m³/m²day or more when measured with 1500 ppm salt solution at 15 kgf/cm², 25°C and pH 6.5, in plural steps.

[Claim 2] A reverse osmosis membrane separation apparatus, according to claim 1, wherein the operating pressure of the membranes a is 50 atm or more.

10 [Claim 3] A reverse osmosis membrane separation apparatus, according to claim 1, wherein the operating pressure of the membranes a is 80 atm or more.

[Claim 4] A reverse osmosis membrane separation apparatus, according to claim 1, wherein the membranes a have a separation 15 capability of 90% or more as salt elimination rate when measured with 3.5% salt solution at 56 kgf/cm², 25°C and pH 6.5.

[Claim 5] A reverse osmosis membrane separation apparatus, according to claim 1, wherein the membranes a have a separation capability of 95% or more as salt elimination rate when measured 20 with 3.5% salt solution at 56 kgf/cm², 25°C and pH 6.5.

[Claim 6] A reverse osmosis membrane separation apparatus, according to claim 1, wherein the membranes b have a separation capability of 90% or more as salt elimination rate when measured with 1500 ppm salt solution at 15 kgf/cm², 25°C and pH 6.5 and a separation capability of 90% or more as salt elimination rate when measured with 1000 ppm magnesium sulfate aqueous solution at 15 kgf/cm², 25°C and pH 6.5.

[Claim 7] A reverse osmosis membrane separation apparatus, according to claim 1, wherein the membranes b have a permeation 30 flux of 0.5 m³/m²day or more when measured with 500 ppm salt solution

at 5 kgf/cm², 25°C and pH 6.5.

[Claim 8] A reverse osmosis membrane separation apparatus, according to claim 7, wherein the membranes b have a separation capability of 80% or less as elimination rate when measured with 5 500 ppm salt solution at 5 kgf/cm², 25°C and pH 6.5, and a separation capability of 90% or more as salt elimination rate when measured with 1000 ppm magnesium sulfate aqueous solution at 5 kgf/cm², 25°C and pH 6.5.

[Claim 9] A reverse osmosis membrane separation apparatus, 10 according to claim 1, wherein the permeated water of the reverse osmosis membrane module unit A is supplied to the reverse osmosis membrane module unit B.

[Claim 10] A reverse osmosis membrane separation apparatus, according to claim 1, wherein the permeated water of the reverse 15 osmosis membrane module unit B is supplied to the reverse osmosis membrane module unit A.

[Claim 11] A reverse osmosis membrane separation apparatus, according to claim 1, wherein the concentrated water of the reverse osmosis membrane module unit A is supplied to the reverse osmosis 20 membrane module unit B.

[Claim 12] A reverse osmosis membrane separation apparatus, according to claim 1, wherein the concentrated water of the reverse osmosis membrane module unit A is supplied to the reverse osmosis membrane module unit B, and the permeated water of the reverse 25 osmosis membrane module unit B is mixed with the water supplied to the reverse osmosis membrane module unit A.

[Claim 13] A reverse osmosis membrane separation apparatus, according to any one of claims 9 through 12, wherein such reverse osmosis membrane module units A are arranged in plural steps, and 30 the concentrated water of the reverse osmosis membrane module unit

A of the former step is supplied to the reverse osmosis membrane module unit A of the next step.

[Claim 14] A reverse osmosis membrane separation apparatus, according to claim 13, wherein the operating pressure of the reverse 5 osmosis membrane module unit A of the first step is 50 atm or more, and the operating pressure of the reverse osmosis membrane module unit A of the second step is 80 atm or more.

[Claim 15] A reverse osmosis membrane separation apparatus, according to claim 9 or 10, wherein such reverse osmosis membrane 10 module units B are arranged in plural steps, and the permeated water of the reverse osmosis membrane module unit B of the former step is supplied to the reverse osmosis membrane module unit B of the next step.

[Claim 16] A reverse osmosis membrane separation apparatus, 15 according to claim 9, wherein a device is provided for adjusting the pH of the water supplied to the reverse osmosis membrane module unit B to 9 or more.

[Claim 17] A reverse osmosis membrane separation apparatus, according to claim 10 or 15, wherein a device is provided for 20 adjusting the pH of the permeated water of the reverse osmosis membrane module unit(s) B to 9 or more.

[Claim 18] A reverse osmosis membrane separation apparatus, according to claim 1, wherein a device for adding a scale preventive is provided.

25 [Claim 19] A reverse osmosis membrane separation apparatus, according to claim 1, wherein a device is provided for treating the water supplied to the first step by back-washable ultrafiltration membranes.

[Claim 20] A method of separating a highly concentrated solution, 30 comprising the use of the apparatus as set forth in claim 1.

[Claim 21] A method of separating a highly concentrated solution, according to claim 20, wherein the rate of the amount of the permeated water to the amount of water supplied to the reverse osmosis membrane module unit A is more than 40%.

5 [Claim 22] A method of separating a highly concentrated solution, according to claim 20, wherein the rate of the amount of the permeated water to the amount of water supplied to the reverse osmosis membrane module unit A is more than 50%.

10 [Claim 23] A method of separating a highly concentrated solution, according to claim 20, wherein the highly concentrated solution contains 0.5% or more of solutes.

[Claim 24] A method of separating a highly concentrated solution, according to claim 20, wherein the highly concentrated solution is seawater.

15 [Detailed description of the invention] The present invention relates to a novel reverse osmosis membrane separation apparatus for separating a highly concentrated solution by means of reverse osmosis, and a reverse osmosis separation method for separating a highly concentrated solution. The apparatus and method of this 20 invention can be used for desalting brine, desalinating seawater, treating wastewater or collecting useful materials, etc. This invention is especially effective for obtaining a low concentrated solution from a highly concentrated solution containing a large amount of scale components such as calcium carbonate, calcium 25 sulfate and silica or from a highly concentrated solution containing a large amount of boron, or for further concentrating a highly concentrated solution.

[0002]

[Prior art] For separation of a mixture, various techniques are 30 available for removing a material (such as a salt) dissolved in

a solvent (such as water). In recent years, as processes for energy saving and resource saving, membrane separation methods are used.

The membrane separation methods include microfiltration (MF) methods, ultrafiltration (UF) methods and reverse osmosis (RO)

5 methods. Furthermore, in recent years, membrane separation methods called Ruth RO and nanofiltration (NF) methods considered as intermediate methods between reverse osmosis methods and ultrafiltration methods have been developed and are being used.

For example, reverse osmosis methods are used to desalt seawater

10 or a low concentrated salt solution for providing industrial, agricultural or home use water. According to reverse osmosis methods, water containing common salt is made to permeate a reverse osmosis membrane at a pressure higher than the osmotic pressure,

for producing desalinated water. This technique allows drinking water

15 to be obtained from, for example, seawater, salt water or water containing harmful substances, and has been used for producing industrial ultrapure water, treating wastewater, collecting valuable substances, etc. Especially since the desalination of

seawater by a reverse osmosis membrane has a feature that a phase

20 change such as evaporation is not involved, it is advantageous in

view of energy, and operation control is easy. So, it begins to

be widely used.

[0003] In the case where a reverse osmosis membrane is used to separate a solution, it is necessary to supply the solution to the

25 surface of a reverse osmosis membrane at a pressure higher than the difference of chemical potentials (that can be expressed by osmotic pressures) of the solutions existing on both sides of the membrane decided by the solute contents of the solutions. For example, in the case where seawater is separated by means of a

30 reverse osmosis membrane module to obtain fresh water, a pressure

of at least higher than about 30 atm is necessary, and considering the practical use, a pressure of at least higher than about 50 to 60 atm is necessary. Unless the supplied solution is pressurized at a pressure higher than it by means of a booster pump, a sufficient 5 reverse osmosis separation capability cannot be exhibited.

[0004] In reference to a case of seawater desalination by a reverse osmosis membrane, the rate of recovering fresh water from seawater by an ordinary seawater desalination technique (yield) is 40% at the highest. Since the amount of fresh water obtained as permeated 10 water of the membrane corresponds to 40% of the supplied seawater, the seawater is concentrated from 3.5% to about 6% in the reverse osmosis membrane module. For the reverse osmosis membrane separation for obtaining fresh water from seawater at a yield of 40%, a pressure higher than the osmotic pressure corresponding to 15 the concentration of concentrated water (about 45 atm for a concentrated seawater concentration of 6%) is necessary. To obtain a sufficient amount of fresh water with quality suitable for drinking water, actually a pressure of about 20 atm higher than the osmotic pressure corresponding to the concentrated water 20 concentration (this pressure is called an effective pressure) must be applied to the reverse osmosis membrane, and usually a reverse osmosis membrane module for seawater desalination is operated at a pressure of about 60 to 65 atm at a yield of 40%.

[0005] The yield of fresh water to the amount of supplied seawater 25 directly contributes to the cost, and a higher yield is preferred. However, to raise the yield actually, there is a limit in view of operation. That is, raising the yield results in a higher concentration of seawater components in the concentrated water, and at higher than a certain yield, the concentration of such salts 30 as calcium carbonate and calcium sulfate, so-called scale

components becomes higher than the solubility, and they are precipitated on the surface of the reverse osmosis membrane as a problem to cause clogging of the membrane.

[0006] At the present yield of about 40% (widely recognized as the 5 maximum yield), if the pH of the raw water is kept at lower than 7, the risk of precipitating these scale components is small, and it is not necessary to take any countermeasure. However, to achieve a yield higher than the above level or to operate the reverse osmosis membrane with the pH kept alkaline, it is necessary to add a scale 10 preventive that enhances the solubility of the salts. Typical scale preventives include ethylenediaminetetraacetic acid, sodium hexametaphosphate, etc. In the case of ethylenediaminetetraacetic acid, two nitrogen atoms and four oxygen atoms together with divalent cations form a stable chelate complex, for preventing the 15 generation of scale. On the other hand, the effect of sodium hexametaphosphate is called a threshold treatment effect, and it is considered that since the oxygen-phosphorus-oxygen bond in sodium hexametaphosphate agrees with the crystal lattice of scale geometrically, sodium hexametaphosphate is adsorbed on the surface 20 of scale, to inactivate the nucleus generation surface, thereby inhibiting the growth of scale.

[0007] However, even if a scale preventive is added, the precipitation of scale components can be inhibited up to a concentrated water concentration of 10 to about 11% if the pH is 25 7 or less, and this concentration declines with the rise of pH from 7. So, in the case where seawater with a concentration of 3.5% is desalinated at pH 7 or less, the yield is 65 to about 68% at the highest in view of material balance, and furthermore, considering, for example, the influence of varying different components of raw 30 seawater, it is considered that the actual limit of yield at which

a reverse osmosis membrane seawater desalination plant can be stably operated is about 60%. In the case where an ordinary reverse osmosis membrane is used for actually desalinating seawater, as described before, it is necessary to apply a pressure of about 20 atm higher
5 than the osmotic pressure decided by the concentrated water concentration to the reverse osmosis membrane module. At a seawater concentration of 3.5%, the concentrated water concentration corresponding to a yield of 60% is 8.8%, and the osmotic pressure for it is about 70 atm. As a result, a pressure
10 of about 90 atm must be applied to the reverse osmosis membranes.

[0008] On the other hand, in the reverse osmosis methods used in the fields of brine desalination and ultrapure water generation, the pressure is progressively lowered in recent years, and low-pressure reverse osmosis membranes that can be operated at a
15 pressure of lower than 20 atm are commercially available and used. As these low-pressure reverse osmosis membranes, composite reverse osmosis membranes respectively using a crosslinked full aromatic polyamide as a separation function layer are mainly used, and at effective pressures of several atm to ten-odd atm, they achieve
20 high water generation and high salt elimination rates. Furthermore recently, Ruth RO membranes as intermediate membranes between reverse osmosis membranes and ultrafiltration membranes have been developed and are being used. Ruth RO membranes can highly eliminate molecules with medium to high molecular weights of
25 hundreds to more than thousands, divalent ions such as calcium ions and magnesium ions and polyvalent ions such as heavy metal ions, but allow the permeation of monovalent ions and low molecular substances. So, they are used, for example, for softening hard water containing a large amount of divalent ions. Furthermore,
30 Ruth RO membranes have a feature that they are high in permeation

rate, and an aqueous solution as low as about 0.1% in concentration can be separated at a very low-pressure of 10 atm or lower. So, their applications to other than water softening are contrived. JP4-150923A discloses a method, in which Ruth RO membranes are used 5 to separate a highly concentrated raw solution into a more highly concentrated solution and a medium concentrated solution. However, it is difficult to obtain fresh water from a highly concentrated solution in one step using Ruth RO membranes, because of their separation characteristics. For this reason, it is proposed to use 10 Ruth RO membranes in combination with another separation method, or to carry out membrane separation in plural steps. For example, JP61-200810A and JP61-200813A respectively discloses a separation apparatus using Ruth RO membranes in two steps. JP3-278818A discloses a method of using membranes with a low organic material 15 elimination rate of 20 to 70% in plural steps for concentrating a very diluted organic material aqueous solution of 1% or less. Furthermore, JP53-58974A discloses a concentration method, in which reverse osmosis membrane modules lower in elimination capability than the reverse osmosis membrane module of the former step are 20 arranged in later steps. JP54-124875A also discloses a method, in which reverse osmosis membranes with a high elimination rate are used in the first step for concentration, while Ruth RO membranes are used in the second step for further concentrating the concentrated solution, and JP3-21326A also discloses an apparatus 25 having reverse osmosis membrane module units arranged in series, in which reverse osmosis membranes high in elimination capacity are arranged upstream, while Ruth RO membranes are arranged downstream. These separation methods, in which Ruth RO membranes are arranged in plural steps, have such advantages that operation 30 can be carried out at a low pressure and that a highly concentrated

solution can be obtained. However, if it is intended to obtain fresh water as permeated water, a very large number of steps are necessary for improving the quality of permeated water, to pose a problem that it is difficult to raise the efficiency.

5 [0009] As a method for obtaining fresh water by a combination of Ruth RO membranes, JP62-91287A discloses an apparatus for producing pure water, in which a raw solution is at first treated using membranes with a high rate of eliminating divalent ions rather than monovalent ions, and after the pH of the permeated solution obtained
10 is adjusted, ordinary reverse osmosis membranes are used for further treatment.

[0010] Furthermore, JP62-102887A discloses that if seawater is separated using Ruth RO membranes, a solution low in the concentration of scale components can be obtained as permeated
15 water.

[0011] On the other hand, in the recent reverse osmosis membrane seawater desalination plants, in addition to the pursuit for operation at a higher recovery rate, the removal of boron attracts attention as a technical problem. Boron exists as boric acid in seawater and is contained by about 4 to 5 ppm. Boric acid has a dissociation constant of 9 as K_a , and is rarely dissociated in seawater. The presently commercially available reverse osmosis membranes for seawater desalination do not sufficiently satisfy the boric acid elimination rate, and it has been difficult to keep
20 the boron content at lower than the guideline value (0.2 mg/L) specified for the tap water quality monitor item.
25

[0012] As methods of removing boron other than the reverse osmosis methods include, it is known to use a strong basic anion exchange resin for adsorption removal, or to use a resin with
30 N-methylglucamine bonded to styrene-divinylbenzene copolymer for

adsorption removal. In the case of the former, if a large amount of salts exist in addition to boric acid, the amount of boron adsorbed by the ion exchange resin remarkably decreases. So, it is economically impossible to treat a large amount of seawater using
5 an ion exchange resin. On the other hand, the latter method has a feature that since two hydroxyl groups in the glucamine bonded to the resin form a chelate with boron, very highly selective separation can be made, and is used for recovering boron from wastewater containing a large amount of boron. However, in the case
10 where a resin having glucamine bonded is used for removing the boron in seawater, the treatment cost including the resin regeneration cost becomes high, and there is an economic problem in applying this method for seawater desalination.

[0013] On the other hand, a composite reverse osmosis membrane having a crosslinked full aromatic polyamide as a separation function layer, which is typical among presently commercially available reverse osmosis membranes, has a feature that ionic materials can be eliminated better than neutral materials, since the separation function layer has unreactive carboxyl groups and
20 amino groups as terminal groups. Therefore, if the pH of the solution supplied to the reverse osmosis membranes is adjusted to 9 or higher at which boric acid is dissociated and ionized, for subsequent reverse osmosis separation, it can be expected that boron can be eliminated at a higher rate than in the case of separating
25 in a neutral range in which boric acid is not yet dissociated.

[0014] However, in the case where a highly concentrated solution containing a large amount of scale components like seawater is separated with reverse osmosis membranes in an alkaline range of pH 9 or higher, the production of scale and the precipitation of
30 hydroxides of divalent cations such as magnesium hydroxide as

described before clog the membrane, causing such a problem as decrease in the amount of generated fresh water. Therefore, also in the case where boron is removed by this method, the prevention of scale production becomes an important problem as in the 5 above-mentioned case of operating at a high recovery rate.

[0015]

[Problems to be solved by the invention] In the case where a reverse osmosis membrane seawater desalination plant is operated at the conventional maximum yield level of about 40%, plural modules are 10 simply arranged in parallel and operated at a pressure of 65 atm (when the temperature of raw water is 20°C) with the pH of raw water kept at 7 or less, with the amount of raw seawater kept at 2.5 times the total amount of permeated water. Stable operation under these 15 conditions has been practiced with the above-mentioned fouling and concentration polarization sufficiently prevented. Furthermore, it has not been necessary to especially consider the balance of permeated water among the respective elements in the module or the precipitation of scale components from concentrated water.

[0016] If it is intended to further reduce the cost of the reverse 20 osmosis membrane seawater desalination plant, it is necessary to operate at a high recovery rate with the yield further enhanced, and if seawater is desalinated according to an ordinary method as described before, it is desirable to raise the yield in the desalination of seawater with a salt content of 3.5% to about 60%.

25 If an adequate amount of a scale preventive is added, it is necessary to operate ordinary RO membranes at a pressure of 90 atm, i.e., about 20 atm higher than the osmotic pressure of concentrated water.

[0017] However, in the conventional separation using membranes of 30 one kind, a pressure of 90 atm must be applied to the raw solution for operation at a recovery rate of 60%, and in this case, the

membrane surfaces are fouled too much. Furthermore, if the fouling materials include heavy metals for example, there arises a problem that the membranes are deteriorated, and moreover, the large generation of scale in the concentrated solution is also a problem.

5 [0018] Furthermore, in the case where raw water made pH 9 or higher alkaline for the purpose of enhancing the boron elimination rate of reverse osmosis membranes is separated with the reverse osmosis membranes, the generation of scale and the precipitation of hydroxides occur as a large problem.

10 [0019] Some concentration methods and methods of removing scale components from seawater respectively using Ruth RO membranes in combination have been contrived, but no particular method of obtaining fresh water from a highly concentrated solution such as seawater at a high recovery rate has been found yet.

15 [0020] This invention provides a reverse osmosis membrane separation apparatus and method that allow the production of a low concentrated solution from a highly concentrated solution at a high recovery rate, more stably, at lower energy, at lower cost and at high efficiency, while preventing the production of scale components on the membrane surfaces. Especially the object is to provide a separation apparatus and method for obtaining fresh water from seawater at a high yield of more than 40% and at lower energy efficiently and stably, and to also more highly remove the boron that could be removed only insufficiently with the conventional reverse osmosis methods, without causing the problem of scale production.

25 [0021]

[Means for solving the problems] To solve the above-mentioned problems, this invention has the following constitution.

30 [0022] "A reverse osmosis membrane separation apparatus, comprising

a reverse osmosis membrane module unit A containing membranes a capable of achieving a salt elimination rate of 90% or more when measured with 3.5% salt solution at 56 kgf/cm², 25°C and pH 6.5, and a reverse osmosis membrane module unit B containing membranes 5 b capable of achieving a permeation flux of 0.8 m³/m²day or more when measured with 1500 ppm salt solution at 15 kgf/cm², 25°C and pH 6.5, in plural steps."

In this invention, the permeation flux means the membrane permeation rate per membrane area per unit time when a salt solution obtained 10 by dissolving 1500 ppm of common salt into distilled water or pure water is separated with a reverse osmosis membrane at 15 kgf/cm², 25°C, pH 6.5 and at a recovery rate of 15% or less, or the membrane permeation rate per unit membrane area per unit time when a solution with 3.5% of common salt dissolved in distilled water or pure water 15 is separated with a reverse osmosis membrane at 56 kgf/cm², 25°C, pH 6.5 and at a recovery rate of 15% or less.

[0023] The elimination rate is a value obtained by calculating from the following formula.

[0024] Elimination rate (%) = (Concentration of raw solution - 20 Concentration of permeated solution) / Concentrated of raw solution x 100

The concentration of a raw solution and the concentration of a permeated solution can be obtained by measuring, for example, the electric conductivity of each solution. Furthermore, the recovery 25 rate is the rate of the amount of a permeated solution to the amount of a raw solution supplied to membranes, and can be defined by the following formula.

[0025]

Recovery rate (%) = Amount of permeated solution / Amount of raw 30 solution x 100

In this invention, the membrane a allows the permeation of some components such as a solvent of the mixture to be separated, and does not allow the permeation of the other components. Substantially it is a semipermeable membrane allowing reverse 5 osmosis separation, and the materials often used for the membrane include polymers such as cellulose acetate based polymers, polyamides, polyesters, polyimides and vinyl polymers. As for the membrane structure, an asymmetric membrane having a compact layer 10 at least on one side and fine pores gradually becoming larger from the compact layer toward the inside of the membrane or toward the other side can be used, or a composite membrane having a very thin separation function layer made of another material and formed on the compact layer of an asymmetric membrane can also be used. The membrane can also be a hollow fiber membrane or a flat membrane. 15 However, the method of this invention can be used effectively irrespectively of the material of the reverse osmosis membrane, membrane structure and membrane shape. Typical reverse osmosis membranes include, for example, asymmetric membranes made of a cellulose acetate based polymer or polyamide, and composite 20 membranes having a separation function layer made of a polyamide or polyurea, etc. Among them, the apparatus and method of this invention are effective for asymmetric membranes made of a cellulose acetate based polymer and composite membranes made of a polyamide. [0026] The operating pressure of the membrane a is not especially 25 limited, but it is preferred that the operating pressure is 50 kgf/cm² or more. It is more preferred to operate at 80 kgf/cm² or more for obtaining a high yield. Therefore, it is preferred that the reverse osmosis membrane used here is a membrane used at a high pressure for seawater desalination, or recovery of a valuable 30 material, etc., and it is preferred that the membrane has a more

compact separation function layer and high pressure resistance.

[0027] In this invention, as the properties of the membrane a, it must have a separation capability of 90% or more, preferably 95% or more, more preferably 99% or more as salt elimination rate with

5 3.5% salt solution at 56 kgf/cm², 25°C and pH 6.5. A higher elimination is preferred since the chlorine ion content of permeated water becomes lower. If the salt elimination rate is smaller than 90%, the amount of chlorine ions in the permeated solution becomes large, and it is difficult to use the permeated solution immediately

10 as drinking water or industrial water.

[0028] Furthermore, it is preferred that the membrane a has a permeation flux of 1.5 m³/m²day or less when measured with 3.5%

salt solution at 56 kgf/cm², 25°C and pH 6.5. A more preferred range is 0.5 m³/m²day to 1.0 m³/m²day. If the permeation flux is more

15 than 1.5 m³/m²day, the membrane declines in salt elimination capability and pressure resistance. If it is less than 0.5 m³/m²day, a large membrane area becomes necessary to raise the cost of the membrane and it becomes difficult to obtain a high recovery rate.

[0029] In this invention, as the membrane b, a so-called 20 low-pressure reverse osmosis membrane or Ruth RO membrane can be used.

[0030] A low-pressure reverse osmosis membrane is a semipermeable membrane that allows the permeation of some components such as a solvent in the mixture to be separated and does not allow the 25 permeation of the other components, hence substantially allowing reverse osmosis membrane separation, and that has pressure resistance up to 42 atm and can be used substantially at an operating pressure of 20 atm or lower for separating a solution with a low salt concentration, for example, for desalinating a salt solution, 30 or producing ultrapure water, etc.

[0031] The materials often used for the membrane b include polymeric materials such as cellulose acetate based polymers, polyamides, polyesters, polyimides and vinyl polymers. As for the membrane structure, an asymmetric membrane having a compact layer at least 5 on one side and fine pores gradually becoming larger from the compact layer toward the inside of the membrane or toward the other side can be used, or a composite membrane having a very thin separation function layer made of another material and formed on the compact layer of an asymmetric membrane can also be used. The membrane can 10 also be a hollow fiber membrane or a flat membrane. However, the method of this invention can be used effectively irrespectively of the material of the reverse osmosis membrane, membrane structure and membrane shape. Typical reverse osmosis membranes include, for example, asymmetric membranes made of a cellulose acetate based 15 polymer or polyamide, and composite membranes having a separation function layer made of a polyamide, polyurea or polyvinyl alcohol, etc. Among them, the apparatus and method of this invention are effective for asymmetric membranes made of a cellulose acetate based polymer and composite membranes made of a polyamide.

20 [0032] In this invention, as for the properties of the low-pressure reverse osmosis membrane, it is preferred that the permeation flux measured with 1500 ppm salt solution at 15 kgf/cm², 25°C and pH 6.5 is 0.8 m³/m²day or more. More preferred is 1.0 m³/m²day or more. Furthermore, as for the separation capability of the membrane, it 25 is preferred that the salt elimination rate measured with 1500 ppm salt solution at 15 kgf/cm², 25°C and pH 6.5 is 90% or more, more preferably 98% or more, and that the salt elimination rate measured with 1000 ppm magnesium sulfate aqueous solution at 15 kgf/cm², 25°C and pH 6.5 is 90% or more, more preferably 98% or more. It is more 30 preferred that the membrane has the above-mentioned capabilities

and a permeation flux of $0.5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{day}$ when measured with 500 ppm salt solution at 5 kgf/cm^2 , 25°C and pH 6.5 is $0.5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{day}$ or more. A membrane used substantially at a pressure of 10 atm or less is more preferred.

5 [0033] A Ruth RO membrane can highly eliminate molecules with medium to high molecular weights of hundreds to more than several thousands and polyvalent ions such as divalent ions and heavy metal ions, but allows the permeation of monovalent ions and low-molecular materials. The materials often used for the Ruth RO membrane
10 include polyamides, polypiperazineamide, polyester amides, crosslinked water-soluble vinyl polymers, etc. As for the membrane structure, an asymmetric membrane having a compact layer at least on one side and fine pores gradually becoming larger from the compact layer toward the inside of the membrane or toward the other side
15 can be used, or a composite membrane having a very thin separation function layer made of another material and formed on the compact layer of an asymmetric membrane can also be used. The membrane can also be a hollow fiber membrane or a flat membrane. However, the method of this invention can be used effectively irrespectively
20 of the material of the reverse osmosis membrane, membrane structure and membrane shape. However, considering the large amount of water to be produced by operation at low pressure, a composite membrane is preferred. More preferred is a polyamide-based composite membrane. For example, a piperazine polyamide-based composite
25 membrane is more suitable in view of water permeation rate, chemicals resistance, etc.

[0034] In this invention, as for the properties of the Ruth RO membrane, it is preferred that the permeation flux of the membrane measured with 500 ppm salt solution at 5 kgf/cm^2 , 25°C and pH 6.5 is $0.5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{day}$ or more. Furthermore, as for the separation

capability of the membrane, it is preferred that the salt elimination rate measured with 500 ppm salt solution at 5 kgf/cm², 25°C and pH 6.5 is 80% or less, more preferably 60% or less, and that the salt elimination rate measured with 1000 ppm magnesium sulfate aqueous solution at 5 kgf/cm², 25°C and pH 6.5 is 90% or more, more preferably 98% or more.

[0035] A reverse osmosis membrane element is an actually used mode of the above-mentioned reverse osmosis membranes. In the case of flat membranes, they are assembled into a spiral, tubular or 10 plate-and-frame element, and in the case of hollow fiber membranes, they are bundled and assembled into an element for use. The shape of the reverse osmosis membrane element does not affect the present invention.

[0036] One or more reverse osmosis membrane elements are contained 15 in a pressure vessel, to make a module, and such modules are arranged in parallel to form a reverse osmosis membrane module unit. The combination, quantity and arrangement can be decided as desired.

[0037] The constitution of the apparatus of this invention is described below in reference to drawings. In this invention, the 20 reverse osmosis membrane separation apparatus consists of at least a raw water intake portion, a pretreatment portion and a reverse osmosis membrane portion. The reverse osmosis membrane portion refers to a portion consisting of reverse osmosis membrane modules supplied with a raw solution for separation into a permeated 25 solution and a concentrated solution for the purpose of fresh water generation, concentration, separation or the like. Usually a unit composed of arranged reverse osmosis membrane modules, each module consisting of an element(s) and a pressure vessel(s), constitutes the reverse osmosis membrane portion together with a booster pump, 30 etc. The raw solution to be supplied to the reverse osmosis membrane

portion is usually pretreated (for removal of turbid components) in the pretreatment portion with chemicals such as a microbicide, coagulant, reducing agent and pH regulator, sand filtration, active carbon filtration, safety filtration, etc. For example, in the 5 case of seawater desalting, after seawater is taken into the intake portion, particles and the like are separated in a settling tank, and a microbicide is added there for sterilization. Furthermore, a coagulant such as iron chloride is added, and sand filtration is carried out. The filtrate is stored in a storage tank and 10 adjusted in pH using, for example, sulfuric acid, being sent to a high-pressure pump. While the solution is sent, a reducing agent such as sodium hydrogensulfite is added to erase the microbicide that will deteriorate the reverse osmosis membrane material. The solution is fed through a safety filter and raised in pressure by 15 means of a high-pressure pump, being sent to reverse osmosis membrane modules. Such a process is often practically used. These pretreatments are employed as required depending on the raw solution and application.

[0038] Fig. 1 shows an apparatus, in which the permeated water of 20 a reverse osmosis membrane module unit B is supplied to a reverse osmosis membrane module unit A. If highly concentrated water such as seawater is supplied, it is at first pretreated in the pretreatment portion, and supplied to the reverse osmosis membrane module unit B of the first step. For the reverse osmosis membrane 25 module unit B, it is preferred to use Ruth RO membranes, and since the membranes are low in the elimination rate of monovalent ions, the difference in osmotic pressure between the concentrated water and the permeated water is small. So, even with a highly concentrated solution like seawater, the unit can be operated at 30 a relatively low pressure. At the first step, polyvalent ions and

materials with medium to high molecular weights such as scale components can be separated from monovalent ions and materials with low molecular weights. The concentrated water with polyvalent ions concentrated is discharged as it is, and the permeated water not containing scale components is pressurized and supplied to the reverse osmosis membrane module unit A of the second step. Since no scale is likely to be generated in the reverse osmosis membrane module unit A, separation can be carried out at a high recovery rate.

[0039] The operation at a high recovery rate in the two units A subsequent to the unit B is shown in Fig. 2. To obtain a high recovery rate, it is preferred in view of preventing the fouling of membranes that reverse osmosis membrane module units A are arranged in plural steps, and that the concentrated water of the reverse osmosis membrane module unit A of the former step is supplied to the reverse osmosis membrane module unit A of the next step (hereinafter this method is called the concentrated water pressure raising method). The pretreatment portion and the reverse osmosis membrane module unit B of the first step are the same as those mentioned above. The permeated water of the reverse osmosis membrane module unit B is at first treated in the reverse osmosis membrane module unit A of the former step at the same operating pressure (about 60 atm) and recovery rate (about 40%) as those for ordinary seawater desalination, to obtain fresh water. Then, the concentrated water is raised to a pressure of 80 atm or higher, and supplied to the reverse osmosis membrane module unit A of the next step, to further obtain fresh water there, for achieving a total recovery rate of about 60%. The values of the operating pressure and the recovery rate stated here are shown merely as an example, and this invention is not limited thereto. The membranes

a used in the reverse osmosis membrane module unit A of the former step and those of the next step can be the same, but it is preferred to use membranes with different properties in the respective steps. The number of steps of reverse osmosis membrane module units A is 5 not limited either, but if the number of steps increases, more pumps are needed for raising the pressure. So, considering the equipment cost and the operation cost, it is preferred to employ two steps. Furthermore, to improve the boron removing capability, a device for injecting an alkali into the water supplied to the reverse 10 osmosis membrane module unit A can be provided for dissociating the boric acid in the supplied water into anions for pH adjustment. It is preferred that the pH in this case is 9 or more. A more preferred range is 9.5 to 11. Even if the unit is operated at such a high alkalinity, scale is not produced since the scale components 15 are removed beforehand. As the alkali, a concentrated aqueous solution of an alkali salt such as sodium hydroxide or sodium carbonate is used, and it is injected into the permeated water of the reverse osmosis membrane module unit B, i.e., the water supplied to the reverse osmosis membrane module unit A by means of a chemical 20 injection pump.

[0040] Fig. 3 shows an apparatus, in which the concentrated water of a reverse osmosis membrane module unit A is supplied to a reverse osmosis membrane module unit B, while the permeated water of the reverse osmosis membrane module unit B is mixed into the water supplied to the reverse osmosis membrane module A. At first, pretreated seawater is supplied to the reverse osmosis membrane module unit A of the fist step, and fresh water is separated from a highly concentrated solution such as seawater there. The concentrated water can be supplied as it is into the reverse osmosis 25 membrane module unit B, but to obtain a high recovery rate, it is 30

preferred to use the concentrated water pressure raising method. Subsequently, the concentrated water of the reverse osmosis membrane module unit of the final step is supplied to the reverse osmosis membrane module unit B, and in this case, since the 5 concentrated water has a high pressure, it is not necessary to raise the pressure of the concentrated water. In the reverse osmosis membrane module unit B, the concentrated water is further separated into the concentrated water containing scale components and the permeated water low in salt concentration and not containing scale 10 components. The concentrated water of the reverse osmosis membrane module unit B is discharged as it is, and the permeated water is returned and mixed into the water supplied to the reverse osmosis membrane module unit A of the first step. In this case, since the scale components of the water supplied to the first step are diluted 15 with the permeated water of the reverse osmosis membrane module unit B, the reverse osmosis membrane module unit A can be operated at a recovery rate higher than ordinary 40%. Furthermore, if a scale preventive is added in the case of Fig. 3, the scale preventive can be added only to the water supplied to the membranes b, and 20 the amount of the water supplied to the reverse osmosis membrane module unit B can be small compared with the entire amount of supplied water. So, the total amount of the scale preventive can be small advantageously.

[0041] Fig. 4 shows an apparatus, in which the permeated water of 25 a reverse osmosis membrane module unit A is supplied to a reverse osmosis membrane module unit B. At first, the seawater treated in the pretreating portion is supplied to the reverse osmosis membrane module unit A of the first step, and fresh water is separated from a highly concentrated solution such as seawater. In the case where 30 the first step is operated at a recovery rate higher than ordinary

40%, the concentrated water pressure raising method can be suitably used. Furthermore, in this case, a scale preventive is added to the supplied water, to prevent the generation of scale. The permeated water of the reverse osmosis membrane module unit A has 5 quality equivalent to drinking water level, and scale components have also been removed. Therefore, the reverse osmosis membrane module unit B of the second step can be operated at a high recovery rate, since there is no possibility of scale generation. In this case, it is preferred that the recovery rate is 80% or more, and 10 more preferred is 90% or more. It is also preferred to return the concentrated water of the reverse osmosis membrane module unit B for mixing into the water supplied to the reverse osmosis membrane module unit A of the first step. Furthermore, it is preferred in this case that in order to improve the boron removing capability 15 of the membranes b, a device for injecting an alkali into the water supplied to the reverse osmosis membrane module unit B is provided to dissociate the boric acid in the supplied water into anions for pH adjustment. It is preferred that the pH in this case is 9 or more, and a more preferred range is 9.5 to 11. Also in the case 20 where the unit is operated at a high alkalinity, the possibility of scale generation is low.

[0042] If still a small amount of scale is generated, it is preferred that, as shown in Fig. 5, the permeated water of the reverse osmosis membrane module unit B of the second step is further supplied to 25 the reverse osmosis membrane module unit B of the third step for separation. In this case, it is preferred that the alkali is injected into the water supplied to the third step. In this case, it is preferred to use Ruth RO membranes in the reverse osmosis membrane module unit B of the second step, and low-pressure reverse 30 osmosis membranes can be suitably used in the reverse osmosis

membrane module unit B of the third step. In this case, since a small amount of divalent ions as scale components are removed in the reverse osmosis membrane module unit B of the second step, the third step can be operated at a high alkalinity without the 5 possibility of scale generation. Furthermore in this case, it is not necessary to supply all the permeated water of the reverse osmosis membrane module unit A to the reverse osmosis membrane module unit B, and it is preferred to mix part of the permeated water of the reverse osmosis membrane module unit A with the 10 permeated water of the reverse osmosis membrane module unit B to ensure that the boron concentration does not exceed the required concentration, since the number of elements of the reverse osmosis membrane module unit B can be decreased.

[0043] The scale preventive added to the water supplied to the 15 reverse osmosis membrane apparatus in this invention forms a complex with the scale components such as polyvalent metal ions in the solution, to inhibit scale generation, and an organic or inorganic ionic polymer or monomer can be used. Examples of the ionic polymer include synthetic polymers such as polyacrylic acid, sulfonated 20 polystyrene, polyacrylamide and polyallylamine and natural polymers such as carboxymethyl cellulose, chitosan and alginic acid. As an organic monomer, ethylenediaminetetraacetic acid, etc. can be used. As an inorganic scale preventive, a polyphosphate, etc. can be used. Among these scale preventives, polyacrylic acid-based polymers, polyphosphates, ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), etc. can be suitably used in this invention. A polyphosphate refers to a polymerization product of an inorganic phosphate material having two or more phosphorus atoms in the molecule and bound with an alkali metal, alkaline earth metal, 25 phosphorus atoms, etc., such as sodium hexametaphosphate. Typical 30

polyphosphates include tetrasodium pyrophosphate, disodium pyrophosphate, sodium tripolyphosphate, sodium tetrapolyphosphate, sodium heptapolypophosphate, sodium decapolypophosphate, sodium metaphosphate and sodium hexametaphosphate, potassium salts
5 corresponding to them, etc.

[0044] The amount of the scale preventive is only required to be at least as much as necessary for taking in the scale components in the raw solution, but considering the cost and the operation convenience such as time, it is generally in a range of 0.01 to
10 1000 ppm. Accurately it depends on the quality of raw water, but usually in the case of seawater, it is preferred that the amount is 0.1 to 100 ppm, and a more preferred range is 1 to 50 ppm. If the amount of the scale preventive is less than 0.01 ppm, the scale generation cannot be sufficiently inhibited, and the membrane
15 performance is degraded. An amount of more than 1000 ppm is not preferred, since the scale preventive per se is adsorbed on the surfaces of the membranes to decrease the amount of fresh water generated, or to deteriorate water quality. If the raw solution contains a large amount of scale components, it may be necessary
20 to add tens to hundreds of parts per million.

[0045] Moreover, ultrafiltration membranes can be suitably used in the pretreatment portion of the separation apparatus and method of this invention, since the apparatus of this invention can be operated more stably. The ultrafiltration membranes are used, for
25 example, as a hollow fiber membrane module obtained by bundling plural hollow fiber membranes. They can be used alone or in combination with sand filtration. Furthermore, as for the hollow fiber membrane module, it is necessary that the fouling on the surfaces of the hollow fiber membranes can be removed by any physical
30 washing means during the operation of the apparatus, to ensure that

the hollow fiber membranes can be used for a long period. The physical washing means can be feeding the filtrate in the reverse direction, air flushing or scrubbing.

[0046] To obtain the hollow fiber membrane module used in this invention, the ends of a bundle of hollow fiber membranes are fastened with an adhesive and cut to be open. The structure is not especially limited, but an optimum shape in combination with a physical washing means can be employed. A module with plural hollow fiber membrane elements packed in a tank-shaped vessel is most preferred, since it is suitable for obtaining a large capacity. The hollow fiber membranes constituting the hollow fiber membrane module are not especially limited if they are porous hollow fiber membranes, and the material of the membranes can be selected from polyethylene, polypropylene, polysulfone, polyvinyl alcohol, cellulose acetate, polyacrylonitrile, etc. Among them, an especially preferred hollow fiber membrane material is a polymer containing acrylonitrile at least as one component. Among acrylonitrile-based polymers, most preferred is an acrylonitrile copolymer consisting of at least 50 mol% or more, preferably 60 mol% or more of acrylonitrile and 50 mol% or less, preferably 0 to 40 mol% of one or more vinyl compounds copolymerizable with acrylonitrile. Furthermore, a mixture consisting of two or more such acrylonitrile copolymers or a mixture with another polymer can also be used. The said vinyl compounds are not especially limited if they can be copolymerized with acrylonitrile. As preferred comonomers, acrylic acid, itaconic acid, methyl acrylate, methyl methacrylate, vinyl acetate, sodium allylsulfonate and sodium p-styrenesulfonate can be exemplified.

[0047] According to the separation apparatus and method of this invention, the reverse osmosis membrane module unit A can be

operated at a recovery rate higher than an ordinary recovery rate, and considering the separation cost, a recovery rate as high as possible is preferred. According to the separation method of this invention, the recovery rate can be higher than ordinary 40%. For 5 cost reduction, it is preferred to separate at a recovery rate of 50% or more. More preferred is 60% or more.

[0048] The separation apparatus and method of this invention are suitable for separating a highly concentrated solution. They are especially effective for separating a solution with a solute 10 concentration of 0.5% or more and the effect for seawater desalination is also high.

[0049]

[Examples] The present invention is described below in more detail 15 in reference to examples, but is not limited thereto or thereby.

[0050] The properties of membranes of the present invention are shown in Table 1. In this invention, these two kinds of membranes a and three kinds of membranes b were used to fabricate membrane elements respectively with a membrane area of 7 m³, and one to several 20 pressure vessels, each loaded with one to several such elements, were arranged in parallel to form each reverse osmosis membrane module unit for seawater desalination. The seawater used was the seawater of Seto Inland Sea adjusted to a salt content of 3.5%. Boron was determined by means of curcumine absorptiometry.

[0051]

[Table 1]

Properties of reverse osmosis membranes of the present invention

	Membrane a-1	Membrane a-2	Membrane b-1	Membrane b-2	Membrane b-3
Permeation flux (m ³ /m ² day)	0.65	0.73	1.24	1.10	0.73
Sodium chloride elimination rate (%)	99.6	99.7	53.5	99.5	99.4
Magnesium sulfate elimination rate (%)	99.9	99.9	99.0	99.7	99.6
Evaluation conditions	3.5% sodium chloride 1000 ppm magnesium sulfate	3.5% sodium chloride 1000 ppm magnesium sulfate	500 ppm sodium chloride 1000 ppm magnesium sulfate	1500 ppm sodium chloride 1000 ppm magnesium sulfate	500 ppm sodium chloride 1000 ppm magnesium sulfate

Example 1

5 A device shown in Fig. 1 was fabricated using a reverse osmosis membrane module unit comprising membranes b-1 and membranes a-1. With this device used, at first in the pretreatment portion, seawater with a salt content of 3.5% was adjusted to 25°C and pH 6.7 and treated by a hollow fiber ultrafiltration membrane module.

10 Then, with the pressure raised to 25 kgf/cm², the treated seawater was supplied into a reverse osmosis membrane module unit B, and permeated water with a salt content of 1.9% and concentrated water with a salt content of 5.9% were obtained. The permeated water of the reverse osmosis membrane module unit B had contained a slight amount of polyvalent ions. The permeated water was raised to a pressure of 90 atm and supplied to a reverse osmosis membrane module unit A. The rate of the amount of water permeated by the reverse osmosis membrane module unit A to the amount of raw water was 47%, and the salt content of the permeated water was 266 ppm. The amount

of fresh water generated by the reverse osmosis membrane module unit A was $6.7 \text{ m}^3/\text{day}$, and still after lapse of 2000 hours, the amount of the permeated water did not decline.

[0052] Example 2

5 Though a unit A was used in a single step in Example 1, two units A were used in two steps in Example 2. The permeated water of a reverse osmosis membrane module unit B was supplied to a reverse osmosis membrane module unit A containing membranes a-1, and the concentrated water of the unit A was raised in pressure and supplied
10 to a reverse osmosis membrane module unit A containing membranes a-2, as the concentrated water pressure raising method using the apparatus shown in Fig. 2. The membranes a-1 were operated at a pressure of 52 atm, and the membranes a-2, at 80 atm. The recovery rate of the reverse osmosis membrane module units A of both the
15 steps was 63%, and the salt content of the permeated water was 185 ppm. Furthermore, the reverse osmosis membrane module units A of both the steps did not drop in the amount of the permeated water still after lapse of 1600 hours.

[0053] Example 3

20 Reverse osmosis membrane module units containing membranes a-1 and membranes b-1 were used to fabricate the apparatus shown in Fig. 3. In this apparatus, at first, seawater with a salt content of 3.5% was adjusted to 25°C and pH 6.7, and treated with a hollow fiber ultrafiltration membrane module for further supply. Subsequently
25 the treated water and the permeated water of the reverse osmosis membrane module unit B were mixed, and the solution was raised in pressure to 90 atm and supplied to the reverse osmosis membrane module unit A. The concentrated water of the reverse osmosis membrane module unit A had a salt content of 5.6%. To the
30 concentrated water, sodium hexametaphosphate was added to achieve

a concentration of 10 ppm, and the solution was supplied to the reverse osmosis membrane module unit B. In the reverse osmosis membrane module unit B, concentrated water with a salt content of 8.9% and permeated water with a salt content of 2.9% and a low 5 polyvalent ion concentration were obtained. The concentrated water of the reverse osmosis membrane module unit B was taken out of the apparatus, and the permeated water was circulated and mixed with the water supplied to the reverse osmosis membrane module unit A. The rate of the amount of permeated water of the reverse osmosis 10 membrane module unit A to the amount of supplied seawater was 60%, and the salt content of the permeated water was 227 ppm. Furthermore, the amount of the permeated water of the reverse osmosis membrane module unit A was $29.9 \text{ m}^3/\text{day}$, and the amount of the permeated water did not decrease even after lapse of 2000 hours.

15 [0054] Example 4

In Example 3, two units A were used in two steps instead of one unit A used in one step, to employ the concentrated water pressure raising method, using a reverse osmosis membrane module unit A containing membranes a-1 as the former step and a reverse osmosis 20 membrane module unit A containing membranes a-2 as the latter step. Therefore, the unit constitution was {A (concentrated water) → A (concentrated water) → B}. The permeated water of the reverse osmosis membrane module unit B was returned for mixing with the treated raw water, and the solution was raised in pressure to 60 25 atm and supplied to the reverse osmosis membrane module unit A of the former step. The concentrated water of the reverse osmosis membrane module unit A of the former step was raised in pressure to 90 atm and supplied to the reverse osmosis membrane module unit A of the latter step. The concentrated water of the reverse osmosis 30 membrane module unit A of the latter step had a salt content of

6.3%. To the concentrated water, sodium hexametaphosphate was added to achieve a concentration of 10 ppm. In the reverse osmosis membrane module unit B, concentrated water with a salt content 9.2% and permeated water with a salt content of 3.6% and a low polyvalent 5 ion concentration were obtained. The concentrated water of the reverse osmosis membrane module unit B was taken out of the apparatus, and the permeated water was circulated for mixing into the water supplied to the reverse osmosis membrane module unit A of the former step. The rate of the total amount of the permeated water of the 10 reverse osmosis membrane module units A of the former and latter steps to the amount of raw seawater was 64%, and the salt content of the permeated water was 197 ppm. The amounts of the permeated water of the reverse osmosis membrane module units A of the former and latter steps did not decrease even after lapse of 1600 hours.

15 [0055] Comparative Example 1

The seawater (with a salt content of 3.5%) was treated by means of cohesion sand filtration and supplied to the reverse osmosis membrane module unit A containing membranes a-1 of Example 1, being separated at 90 atm. Sodium hexametaphosphate was added to the 20 treated raw solution to achieve a concentration of 10 ppm, and the unit was operated with the rate of the amount of permeated water to the amount of raw seawater set at 60%. The chlorine ion concentration of the permeated water was 306 ppm. The amount of the permeated water was $21.7 \text{ m}^3/\text{day}$, and the amount of the permeated 25 water after lapse of 2000 hours was decreased to $19.3 \text{ m}^3/\text{day}$ by 11%.

[0056] Example 5

Reverse osmosis membrane module units containing membranes a-1 and membranes b-1 were used to fabricate the apparatus shown in Fig. 4. In this apparatus, at first seawater with a salt content of 3.5% 30 was adjusted to 25°C and pH 6.7 in the pretreatment portion, and

treated by means of a hollow fiber membrane ultrafiltration membrane module. The treated water was raised in pressure to 63 atm and supplied to the reverse osmosis membrane module unit A. The recovery rate of the reverse osmosis membrane module unit A was 5 43%, and the salt content of the permeated water was 116 ppm. The boron content of the raw water was 4.5 ppm and that of the permeated water was 1.3 ppm. To the permeated water, an alkali was injected to adjust pH to 10, and the solution was supplied to the reverse osmosis membrane module unit B, for operation at a pressure of 18 10 atm. The recovery rate of the reverse osmosis membrane module unit B was set at 90%. The concentrated water was returned to neutrality in pH, and mixed with the water supplied to the reverse osmosis membrane module unit A. Arrangement was made to ensure that the rate of the amount of the permeated water of the reverse osmosis 15 membrane module unit B to the amount of raw seawater became 40%. The permeated water had a salt content of 5 ppm and a boron content of 0.12 ppm, satisfying the guideline value of the tap water quality monitor item.

[0057] Example 6

20 Operation was carried out as described for Example 5, except that a reverse osmosis membrane module unit B containing membranes b-3 instead of membranes b-2 was used. The reverse osmosis membrane module unit B was operated at a pressure of 8 atm, and the recovery rate was equal to that of Example 5. The permeated water of the 25 reverse osmosis membrane module unit B had a salt content of 5 ppm and a boron content of 0.13 ppm, satisfying the guideline value of the tap water quality monitor item.

[0058] Example 7

In Example 5, the permeated water of the reverse osmosis membrane 30 module unit A was raised in pressure to 6 atm and supplied to the

reverse osmosis membrane module unit B containing membranes b-1 (former step). The recovery rate was set at 90%. The permeated water had a salt content of 57 ppm and a boron content of 0.88 ppm. To the permeated water, an alkali was injected to adjust pH to 10, 5 and the solution was supplied to the reverse osmosis membrane module unit B containing membranes b-2 (latter step) (the apparatus shown in Fig. 5 was fabricated). The operating pressure was 17 atm, and the recovery rate of the reverse osmosis membrane module unit B of the latter step was set at 90%. Arrangement was made to ensure 10 that the rate of the amount of the permeated water of the reverse osmosis membrane module unit B of the latter step to the amount of raw seawater became 37%. The permeated water of the latter step had a salt content of 3 ppm and a boron content of 0.09 ppm, satisfying the guideline value of the tap water quality monitor item. 15 Furthermore, the amount of the permeated water of the reverse osmosis membrane module unit B containing membranes b-2 did not decrease at all even after lapse of 600 hours.

[0059] Example 8

In Example 7, two units A were used in two steps instead of one 20 unit A used in one step. That is, the concentrated water pressure raising method was used with the reverse osmosis membrane module unit A containing membranes a-1 used for the former step and the reverse osmosis membrane module unit A containing membranes a-2 used for the latter step. Therefore, the unit constitution was {A 25 (concentrated water) → A → B → B}. The operating pressure of the reverse osmosis membrane module unit A of the former step was set at 60 atm, and the concentrated water of the former step was raised in pressure to 90 atm and supplied to the reverse osmosis membrane module unit A of the latter step. Arrangement was made to ensure 30 that the rate of the amount of the permeated water of the reverse

osmosis membrane module unit B containing membranes b-2 to the amount of raw seawater became finally 50%. The permeated water of the reverse osmosis membrane module unit B containing membranes b-2 had a salt content of 4 ppm and a boron content of 0.11 ppm, 5 satisfying the guideline value of the tap water quality monitor item. Furthermore, the amount of the permeated water of the reverse osmosis membrane module unit B containing membranes b-2 did not decrease at all even after lapse of 600 hours.

[0060] Example 9

10 Operation was carried out as described for Example 8, except that a reverse osmosis membrane module unit B containing membranes b-3 instead of membranes b-2 was used. The operating pressure of the reverse osmosis membrane module unit B containing membranes b-3 was 8 atm, and the recovery rate was set at 90%. Arrangement was 15 made to ensure that the rate of the amount of the permeated water of the reverse osmosis membrane module unit B containing membranes b-3 to the amount of raw seawater became finally 50%. The permeated water of the reverse osmosis membrane module unit B containing membranes b-3 had a salt content of 4 ppm and a boron content of 20 0.12 ppm, satisfying the guideline value of the tap water quality monitor item.

[0061] Example 10

In Example 5, 70% of the permeated water of the reverse osmosis membrane module unit A was supplied to the reverse osmosis membrane 25 module unit B, and the remaining 30% was mixed with the permeated water of the reverse osmosis membrane module unit B. Arrangement was made to ensure that the recovery rate to seawater became 40%. After mixing, the water had a salt content of 17 ppm and a boron content of 0.18 ppm, satisfying the guideline value of the tap water 30 quality monitor item.

[0062] Comparative Example 2

Seawater with a salt content of 3.5% was treated by means of cohesion sand filtration and supplied to the reverse osmosis membrane module unit A containing membranes a-1 of Example 1 for separation at 63 atm. To the supplied water, sodium hexametaphosphate was added to achieve a concentration of 10 ppm, and operation was carried out to ensure that the rate of the amount of permeated water to the amount of raw seawater became 42%. The permeated water had a chlorine ion content of 306 ppm and a boron content of 1.3 ppm, not satisfying the guideline value of the tap water quality monitor item.

[0063] Comparative Example 3

In Comparative Example 2, an alkali was injected into the treated raw seawater for adjusting pH to 9. As a result, a large amount of hydroxides of divalent cations were precipitated, and the amount of the permeated water of the reverse osmosis membrane module unit A decreased suddenly not to allow operation.

[0064]

[Effects of the invention] This invention provides a separation apparatus and method that allow a low concentrated solution to be obtained stably from a highly concentrated solution, especially seawater at a high yield, at low energy and at lower cost with the boron content sufficiently decreased.

[Brief description of the drawings]

[Fig. 1] A flow chart of a reverse osmosis membrane separation apparatus with a unit constitution of {B → A} (Example 1)

[Fig. 2] A flow chart of a reverse osmosis membrane separation apparatus with a unit constitution of {B → A (concentrated water) → A} (Example 2)

[Fig. 3] A flow chart of a reverse osmosis membrane separation

apparatus with a unit constitution having a scale preventive means
{A (concentrated water) → B} (Example 3)

[Fig. 4] A flow chart of a reverse osmosis membrane separation apparatus with a unit constitution having an alkali injection means

5 {A → B} (Example 5)

[Fig. 5] A flow chart of a reverse osmosis membrane separation apparatus with a unit constitution having an alkali injection means

{A → B → B} (Example 7)

[Meanings of symbols]

10 1: highly concentrated solution (example: seawater)

2: pretreating portion

3: booster pump

4: reverse osmosis membrane module unit A containing membranes a

5: concentrated water of reverse osmosis membrane module unit A

15 containing membranes a

6: permeated water of reverse osmosis membrane unit A containing membranes a

7: reverse osmosis membrane module unit B containing membranes b

8: concentrated water of reverse osmosis membrane module unit B

20 containing membranes b

9: permeated water of reverse osmosis membrane unit B containing membranes b

10: scale preventive adding means

11: alkali injection means